

ELIANE LOPES DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO CUMULATIVO
DAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO TCF
SOBRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E
ESTRUTURAL DE POLPAS KRAFT**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre, Sub-Área : Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

CURITIBA
2000

TERMO DE APROVAÇÃO

CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO CUMULATIVO DAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO TCF (O-Q-Op-ZQ-PO) SOBRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DE POLPAS KRAFT

por

ELIANE LOPES DA SILVA

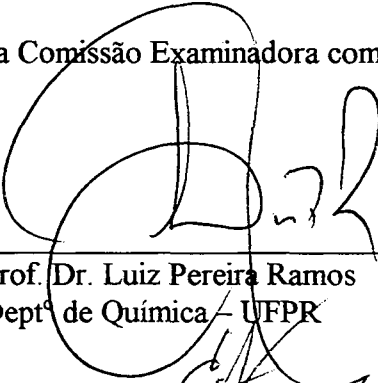
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de


Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

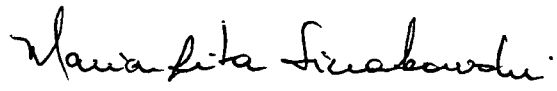
Orientador:



Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Deptº de Química - UFPR



Prof. Dr. Evandro Afonso do Nascimento
Deptº de Química - UFU



Prof.ª Dr.ª. Maria Rita Sierakowski
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 13 de dezembro de 2000.

À minha família, pela educação, apoio e oportunidade de ser quem sou.

Ao meu marido Giuliano, pelo carinho, por me ajudar e compreender nos momentos difíceis e pelo amor que temos um pelo outro.

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Lista de Tabelas	iv
Lista de Figuras.....	v
Lista de Abreviações	viii
Resumo	x
Abstract	xii
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Extrativos	02
1.2. Lignina	06
1.3. Hemiceluloses	09
1.4. Celulose	12
1.5. Papel	17
1.6. Polpação	18
1.7. Branqueamento	26
1.7.1. Aspectos gerais	26
1.7.2. Branqueamento TCF	29
1.7.3. Branqueamento com O ₂	31
1.7.4. Branqueamento com H ₂ O ₂	33
1.7.5. Branqueamento com O ₃	34
2. OBJETIVOS	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Condições de Branqueamento ao Longo da Sequência em Estudo	37
3.2. Determinação do Teor de Extraíveis	38
3.3.Determinação do N° <i>kappa</i> , Alvura e Viscosidade	39
3.4. Determinação do Teor de Lignina	40
3.5. Quantificação dos Açúcares por CLAE	40
3.6. Determinação de Ácidos Hexenurônicos.....	42

3.7. Determinação do Grau de Polimerização	43
3.8. Análise Elementar (CHN) e IVTF das Polpas e Polímeros	44
3.9. Difratometria de Raio-X	45
3.10. Análise por CPG dos Polímeros Carbamilados	46
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	 49
4.1. Composição Química	49
4.2. Estrutura da Celulose	58
 5. CONCLUSÕES	 70
 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 72

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Luiz Pereira Ramos, pela compreensão, incentivo e orientação.

Ao Professor Dr. Fernando Wypych e ao Departamento de Física da UFPR, pelas análises de raios-X.

Ao Departamento de Química e à Coordenação de Pós-Graduação.

Aos colegas de laboratório, Marcelo, Alexandre, Renata, Luciana, Danyella, Patrícia, Christian, Gerd e Marcello, pela amizade e pelo valioso auxílio prestado, que foi de grande importância no desenvolvimento deste trabalho.

Ao laboratório LACTEC, pela análise elementar dos polímeros carbamilados.

À Indústria Klabin Fabricante de Celulose e Papel, pela matéria-prima concedida, apoio financeiro durante o período de desenvolvimento do projeto e pela confiança em nosso trabalho.

A todos, que direta ou indiretamente colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, CAPES, FUPEF, FUNPAR.

LISTA DE TABELAS

01.	Composição química de acordo com o tipo de madeira	02
02.	Substâncias químicas utilizadas no branqueamento de polpas	27
03.	Espécies químicas ativas presentes no branqueamento TCF	30
04.	Condições utilizadas nas seqüências de branqueamento	37
05.	Padrões de poliestireno utilizados na análise do GP das polpas	47
06.	Composição química das polpas antes e após cada estágio de branqueamento	50
07.	Número kappa, alvura e teor de ácidos hexenurônicos (HexA) das polpas kraft, antes e após cada estágio de branqueamento	50
08.	Teor de extrativos presentes nas polpas celulósicas, discriminados por tipo de solvente utilizado	54
09.	Índices de cristalinidade das polpas kraft antes e depois de cada estágio de branqueamento	58
10	Viscosidade, grau médio de polimerização e polidispersidade, das polpas kraft antes e depois de cada estágio seqüencial de branqueamento	67

LISTA DE FIGURAS

01.	Monoterpenos encontrados em óleo volátil de coníferas	04
02.	Exemplos de triglicerídeos (1), monoglicerídeos (2) e ceras (3) presentes em madeiras	05
03.	Exemplos de fenóis encontrados em coníferas	05
04.	Modelo de associação molecular existente em estruturas microfibrilares da parede celular de plantas superiores	07
05.	Estrutura dos três principais precursores da molécula de lignina	07
06.	Modelo estrutural da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	09
07.	Estrutura de uma galactoglucomanana	11
08.	Estrutura de uma arabinoglucuronoxilana	11
09.	Estrutura da <i>O</i> -Acetil-4- <i>O</i> -metil-glucuronoxilana	12
10.	Estrutura da glucomanana	13
11.	Estrutura básica da celulose	14
12.	Esquema de formação da fibra celulósica	15
13.	Clivagem da ligação β -aril éter durante a polpação kraft	21
14.	Reação de “peeling” das hemiceluloses, durante a polpação kraft	22
15.	Exemplos de cromóforos que podem fornecer coloração à polpa	23
16.	Formação de estruturas do tipo catecol a partir de quinonas	23
17.	Mecanismo de formação dos ácidos hexenurônicos	24
18.	Proposta para a formação da ligação lignina-carboidrato durante a	

polpação kraft	25
19. Sítios de ataque eletrofílico (A) e nucleofílico (B e C) na molécula de celulose	31
20. Reações passíveis de ocorrer durante a reação de subestruturas da lignina residual com oxigênio	32
21. Reações passíveis de ocorrer durante a reação de subestruturas da lignina residual com peróxido de hidrogênio	34
22. Estrutura ressonante da molécula de ozônio e suas reações com sub-estruturas de lignina	35
23. Esquema de geração das polpas investigadas neste projeto	38
24. Cromatograma dos padrões de carboidratos e ácidos orgânicos presentes nos hidrolisados das amostras de polpas celulósicas	42
25. Mecanismo de formação do ácido 2-furóico	43
26. Reação de carbamilação da celulose	44
27. Curva de calibração utilizada na análise de grau de polimerização das polpas	47
28. Correlação entre o número <i>kappa</i> e o conteúdo de lignina de Klason das polpas, antes e após cada estágio de branqueamento	51
29. Variações da lignina de Klason, número <i>kappa</i> e teor de extrativos das polpas em relação à alvura após cada estágio de branqueamento	51
30. Rendimento de extração das polpas em cada solvente de extração	54
31. Gráfico de correlação entre o teor de ácidos hexenurônicos e a alvura da	

polpa	57
32. Difractogramas de raios-X para as polpas, antes e após cada estágio de branqueamento, utilizando SiO ₂ como padrão interno	59
33. Espectros de IVTF das polpas antes e após cada estágio de branqueamento	61
34. Espectros de IVTF da polpa kraft e de seu polímero produto de carbamilação	64
35. Cromatogramas de permeação em gel, normalizados pela altura, dos polímeros obtidos por carbamilação	65
36. Correlação linear entre GP _M médio e viscosidade da polpa, antes e após cada estágio de branqueamento	68

LISTA DE ABREVIATURAS

AnGlc	- Anidroglucose
Ara	- Arabinose
AO	- Polpa não branqueada
AOX	- Compostos organoclorados
C, O, H, D	- Cloro, oxigênio, hidrogênio, dióxido de cloro
CHN	- Carbono, hidrogênio e nitrogênio
CLAE	- Cromatografia líquida de alta eficiência
CPG	- Cromatografia por permeação em gel
CrI	- Índice de cristalinidade
DCM	- Diclorometano
ECF	- "Elemental chlorine free" ou branqueamento livre de cloro elementar
Glc	- Glucose
GP	- Grau de polimerização
GP _N	- Média aritmética do grau de polimerização da celulose
GP _M	- Média ponderada pelas massas do grau de polimerização da celulose
HexA	- Ácidos hexenurônicos
IVTF	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
m/m	- Massa por massa
MeOH	- Metanol
MM _N	- Média aritmética da massa molecular aparente

MM _M	- Média ponderada pelas massas da massa molecular aparente
(O)	- Estágio de branqueamento com Oxigênio
(OP)	- Estágio de branqueamento com Oxigênio/Peróxido
(PO)	- Estágio de branqueamento com Peróxido/Oxigênio
P, Z, Q	- Peróxido de hidrogênio, ozônio, quelante
(Q)	- Estágio de Quelação
TAPPI	- Associação técnica das indústrias de polpa e papel
TCF	- "Total chlorine free" ou branqueamento totalmente livre de cloro
THF	- Tetrahidrofurano
u.	- Unidade de massa atômica
v/v	- volume por volume
Xyl	- Xilose
(ZQ)	- Estágio de branqueamento com Ozônio/Quelante

RESUMO

Neste trabalho, foi determinada a composição química e estrutural de polpas kraft compostas por 80% de fibras curtas (*Eucalyptus* sp.) e 20% de fibras longas (*Pinus* sp.), oriundas da sequência de branqueamento TCF OQ(OP)(ZQ)(PO) empregada nas Indústrias Klabin do Paraná (Telêmaco Borba, PR). Estes resultados foram então interpretados à luz de outros importantes parâmetros de controle do processo, como número *kappa*, alvura e viscosidade das polpas.

A polpa kraft não branqueada apresentou um conteúdo de lignina de Klason de 3,6% (m/m), enquanto que as polpas parcial ou totalmente branqueadas apresentaram conteúdos de lignina de 1,8, 1,9, 1,5, 1,1, e 0,7%, respectivamente. A análise comparativa dos dados permitiu observar que a lignina de Klason variou de acordo com o número kappa das polpas (R^2 de 0,9621), enquanto que os valores de alvura diminuíram exponencialmente em relação à lignina de Klason e ao número kappa (R^2 de 0,9333 e 0,9823, respectivamente).

O teor de carboidratos das polpas, caracterizado por cromatografia líquida dos hidrolisados de Klason, permaneceu relativamente inalterado ao longo da sequência (85% de glucanas e 11,8% de hemiceluloses), demonstrando que o processo foi seletivo para a remoção de lignina.

O teor de extrativos variou de 9,93% na polpa kraft para 8,78 (O), 5,61 (Q), 3,51 (OP), 2,72 (ZQ) e 3,03% (PO), sem apresentar correlação alguma com a alvura da polpa ou com qualquer outro parâmetro de controle. Dos solventes utilizados para extração (éter de petróleo, acetona e metanol:água 80:20, v/v), apenas a família dos compostos de menor polaridade permaneceu relativamente inalterada ao longo do processo ($0,49 \pm 0,12\%$), sugerindo que os agentes de branqueamento não foram capazes de atacar as substâncias que formam este grupo de extrativos.

Já o teor de ácidos hexenurônicos (HexA) decresceu ao longo da sequência de branqueamento, passando de 19,7 mmol/kg na polpa kraft para 16,9, 16,4, 16,9, 10,9 e 8,6 mmol/kg nas amostras O, Q, OP, ZQ e PO, respectivamente. Portanto, os estágios iniciais de branqueamento (O, Q e (OP)) acarretaram um aumento na alvura da polpa sem qualquer variação significativa de seu teor de HexA, enquanto que os estágios finais (ZQ) e (PO) o reduziram significativamente.

O efeito de cada estágio da sequência sobre o grau de polimerização (GP_M) da celulose foi estudado por cromatografia de permeação em gel e os valores encontrados foram de 1144, 1319, 1320, 1284, 1216 e 938 unidades de anidroglicose para as polpas AO, O, Q, OP, ZQ e PO, respectivamente. Estes valores, quando comparados com os dados de viscosidade das polpas, apresentaram um excelente índice de correlação (R^2) de 0,9991. Por outro lado, os estágios (ZQ) e (PO) foram responsáveis por um considerável decréscimo do GP médio da celulose, fato este não observado nos estágios anteriores.

A análise das polpas por difratometria de raios-X indicou que a estrutura cristalina da celulose permaneceu inalterada durante o branqueamento, sendo que os perfis obtidos corresponderam à celulose em sua forma alomórfica nativa (celulose I). Por outro lado, os valores calculados de índice de cristalinidade (CrI) indicaram que houve uma mudança no grau de organização molecular da polpa. No caso das polpas Q (75,2%), OP (75,9%) e PO (79,1%), a tendência foi de um aumento gradativo, enquanto que as polpas O (66,0%) e ZQ (63,6%) apresentaram uma diminuição da cristalinidade em relação à polpa original (67,7%), mostrando que o processo afeta, de algum modo, a organização supramolecular da celulose.

ABSTRACT

Total chlorine free (TCF) bleaching sequences have been increasingly exploited worldwide as a suitable strategy to replace chlorine-based bleaching processes in environmentally friendly pulp mills. In this work, both fully and partially bleached kraft pulps derived from a commercial TCF bleaching sequence have been isolated and characterized. These kraft pulps were derived from an industrial digester which processes a mixture of 80% hardwood and 20% softwood chips for a TCF facility in which an OQ(OP)(ZQ)(PO) bleaching sequence is applied (Klabin do Paraná, Telêmaco Borba, PR).

Pulps samples of 92% (w/w) dry weight, designated as AO (before bleaching), O (after oxygen bleaching), Q (after chelation), OP (after oxygen-peroxide bleaching), ZQ (after ozone-chelation) and PO (after peroxide-oxygen bleaching), were shown to contain Klason lignin contents of 1.8, 1.9, 1.5, 1.1, e 0.7%, respectively, and these values were shown to correlate well with the evolution of *kappa* number (R^2 of 0.9621). On the other hand, pulp brightness decreased exponentially in relation to both *kappa* number (R^2 of 0.9823) and Klason lignin content (R^2 of 0.9333), whereas the extractives content had no apparent relationship with pulp brightness. Hexenuronic acids, measured by liquid chromatography after mild acid hydrolysis, were shown to gradually decrease from 19.8 mmol/kg in the unbleached kraft pulp to 8,8 mmol/kg in the bleached pulp after the (PO) stage.

The carbohydrate content of the unbleached pulp, as determined by high performance liquid chromatography, was shown to remain relatively unchanged throughout the bleaching sequence. On the other hand, interesting trends were observed in relation to changes in cellulose degree of polymerization (DP), whose data were derived from gel permeation chromatography (GPC) of cellulose tricarbamylates. The initial variation observed in cellulose DP after oxygen bleaching (O stage) was readily attributed to the selective removal of

lignin-carbohydrate complexes from pulp. From there on, the starting DP of the oxygen bleached pulp decreased gradually until a mass-average DP (DP_w) of nearly 900 anhydroglucose (AnGlc) units was reached. The most detrimental bleaching stages to cellulose DP were the latter two, (ZQ) and (PO) stages. The occurrence of small amounts of lignin within the kraft pulp was shown to be slightly detrimental to GPC analysis and DP_w changes correlated well with changes in pulp viscosity (R^2 of 0,9991). Interestingly, in both cases, the number-average DP (DP_N) did not follow the same trend as DP_w and this resulted in a gradual decrease in polydispersity towards the final bleaching stage.

The X-ray diffraction analysis of the pulp set indicated that cellulose had undergone no apparent change in its supramolecular organization as a result of bleaching, the X-ray diffraction patterns being all related to the naturally occurring cellulose I. However, calculation of the crystallinity index of cellulose suggested that some molecular disorder had occurred as a result of bleaching. This hypothesis was further confirmed by Fourier-transformed infrared spectroscopy of KBr pulp disks, whereby a noticeable decrease in the cellulose I_{α}/I_{β} ratio was observed.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os materiais de origem biológica, a madeira é, sem dúvida, o mais conhecido e utilizado, pois o lenho de uma árvore contém grande variedade de substâncias que são utilizadas como matérias primas em quase todos os campos da química e da tecnologia.

As árvores genericamente pertencem à classe das Spermatophytae e são subdivididas em gimnospermas ou coníferas (madeiras moles) e angiospermas ou folhosas (madeiras duras). Nesta classificação, as madeiras de coníferas apresentam uma estrutura relativamente simples, constituída de 90 a 95% de traqueóides (ou traqueídes) os quais correspondem a células compridas e delgadas, com extremidades fechadas mais ou menos afiladas, complementadas com células parenquimáticas, de acordo com a espécie. Nas coníferas, os traqueóides são responsáveis tanto pela resistência mecânica do tecido quanto pelo transporte de nutrientes (Klock e Muñiz, 1998).

As madeiras de folhosas apresentam um tecido básico de sustentação constituído por fibras libriformes, fibro-traqueóides e células parenquimáticas. Dentro desse tecido estão distribuídos vasos de condução, que variam de poucos centímetros até alguns metros em comprimento e consistem de elementos simples com extremidades abertas ou perfuradas, fornecendo porosidade à madeira e auxiliando nos processos de polpação e tratamento químico (Klock e Muñiz, 1998).

Outra característica que diferencia madeiras duras de madeiras moles é a capacidade de retenção de folhas. Enquanto que madeiras moles retêm suas folhas durante todo o ano, as madeiras duras apresentam ciclos de desfolhagem. Embora a densidade média das madeiras duras comercialmente importantes seja maior do que a das madeiras moles, esta classificação não deve ser interpretada como absoluta, já que uma considerável sobreposição em valores de densidade é observada entre espécies de

madeiras moles ($0,29-0,60 \text{ g/cm}^3$) e duras ($0,32-0,81 \text{ g/cm}^3$). Desse modo, algumas madeiras moles de alta densidade podem apresentar características similares às de madeiras duras (Lewin e Goldstein, 1991).

Além de questões morfológicas, a composição química das madeiras varia também de acordo com a espécie como apresentado na Tabela 1.

Conforme a Tabela 1, a principal diferenciação química entre madeiras moles e duras está associada às hemiceluloses. Enquanto que nas madeiras moles há um predomínio de glucomananas (14-21%), glucuronoxilanas são majoritárias em madeiras duras (14-30%) (Sjöström, 1993). Por outro lado, considera-se que a lignina de madeiras moles esteja presente em maiores teores e graus de condensação do que a lignina de madeiras duras. Uma abordagem genérica sobre os principais constituintes da madeira encontra-se a seguir.

TABELA 01. COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%) DE ACORDO COM O TIPO DE MADEIRA (Sjöström, 1993).

Constituintes	Madeira Mole	Madeira Dura
Celulose	33 – 42	38 - 52
Lignina	26 – 32	20 - 32
Extrativos	1,5 - 5,5	1,0 - 5,0
Glucomananas	14 – 21	1,0 - 4,0
Glucuronoxilanas	5,0 – 11	14 - 30
Outros Polissacarídeos	2,5 - 9,0	2,0 - 4,5
Constituintes Residuais	0,0 - 1,5	0,5 - 2,5

1.1 EXTRATIVOS:

Os extrativos incluem uma variedade de compostos orgânicos, sendo que nenhuma espécie vegetal os contém em sua totalidade. A presença relativa desses é governada por uma série de fatores, entre os quais merecem maior destaque os de natureza genética e climática.

Extrativos são compostos orgânicos que não fazem parte da parede celular lignocelulósica, mas que podem ocorrer em seus interstícios ou em cavidades

intercelulares como os canais resinosos. Na sua maioria, esses materiais podem ser separados da porção lignocelulósica por extração com solventes orgânicos e água, sendo, portanto, também chamados de extraíveis. Esses constituintes são freqüentemente responsáveis por determinadas características da planta, como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas (Lewin e Goldstein, 1991).

Os extrativos compõem uma extraordinária diversidade de compostos e sua ocorrência varia de acordo com a espécie vegetal, ocorrendo nas cascas, folhas, frutos e sementes em quantidades variáveis porém quase sempre superiores às encontradas na madeira. A pesquisa sobre extrativos vegetais tem tido sua motivação na descoberta de novas estruturas orgânicas e sua implicação na classificação taxonômica de espécies vegetais, assim como no isolamento e identificação de produtos de valor comercial, como óleos essenciais e precursores da indústria química (Fengel e Wegener, 1989; Klock e Muñiz, 1998).

O teor de extrativos em madeiras duras gira em torno de 3 a 10%, sendo que esses valores correspondem a 5-8% em madeiras de coníferas (madeiras moles) (Fengel e Wegener, 1989).

É comum a denominação de resina para uma determinada classe de extrativos. Este termo, no entanto, caracteriza mais a condição física do que compostos químicos. Chama-se de resina uma série de compostos diferentes, que inibem a cristalização. Deste modo, os seguintes compostos podem ser componentes da resina: terpenos, lignanas, estilbenos, flavonóides e outros aromáticos (Puls, 1993). Além dessas substâncias, outros compostos orgânicos podem estar presentes nos extrativos, como gorduras, ceras, ácidos graxos, álcoois, esteróides e hidrocarbonetos de elevada massa molecular.

Os extrativos são classificados em três grandes grupos: (1) terpenos e terpenóides, (2) compostos alifáticos (graxas e ceras) e (3) compostos fenólicos,

podendo ser ainda, esses três grupos, divididos em três subclasses adicionais de acordo com a solubilidade: (a) voláteis em vapor d'água, (b) solúveis em solventes orgânicos e (c) solúveis em água (Klock e Muñiz, 1998).

Os terpenos podem ser considerados múltiplos de unidades do isopreno (2-metil butadieno). De acordo com o número destas unidades ligadas em um terpeno, estes podem ser subdivididos em várias classes: monoterpenos (2 unidades), sesquiterpenos (3 unidades), diterpenos (4 unidades), sesterpenos (5 unidades) e triterpenos (6 unidades).

Os extrativos de coníferas contêm, geralmente, todas as classes de terpenos, exceto os sesterpenos, que são raros (D'Almeida, 1988). A terebintina, óleo volátil das coníferas, consiste principalmente de monoterpenos, sendo os mais importantes o α -pineno, o β -pineno e o limoneno (Figura 1).

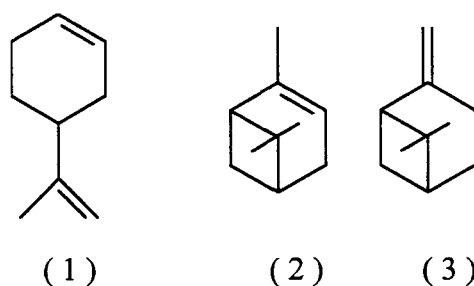


FIGURA 01. MONOTERPENOS ENCONTRADOS EM ÓLEO VOLÁTIL DE CONÍFERAS: (1) LIMONENO, (2) α -PINENO E (3) β -PINENO (SJÖSTRÖM, 1992).

Graxas são definidas como ésteres de ácidos carboxílicos (ácidos graxos) com glicerol, enquanto que ceras são ésteres de ácidos graxos com álcoois de alta massa molecular. Graxas e ceras (Figura 2) são extraíveis da madeira com solventes orgânicos como éter de petróleo, acetona, éter etílico, entre outros (Puls, 1993).

Nos extrativos de coníferas também podem ser encontrados vários compostos fenólicos, dos quais alguns são resíduos e subprodutos da biossíntese da lignina. Alguns desses compostos são apresentados na Figura 3 e dividem-se em: Fenóis simples, como a vanilina (1), o p-hidroxibenzaldeído (2) e o coniferaldeído (3);

lignanas, que são compostos contendo duas unidades fenilpropano ligadas de maneiras diferentes (4); derivados do estilbeno (5) e flavonóides (6 e 7) (D'Almeida, 1988).

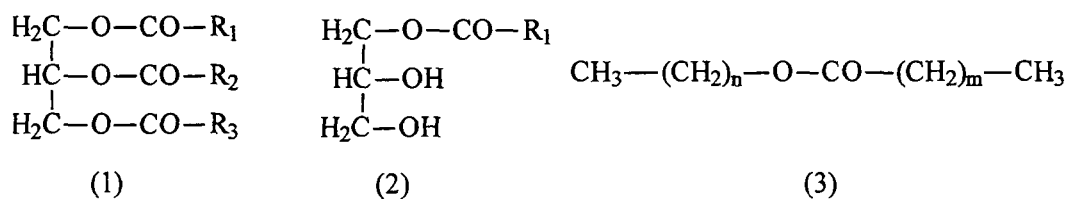


FIGURA 02. EXEMPLOS DE TRIGLICERÍDEOS (1), MONOGLICERÍDEOS (2) E CERAS (3) PRESENTES EM MADEIRAS.

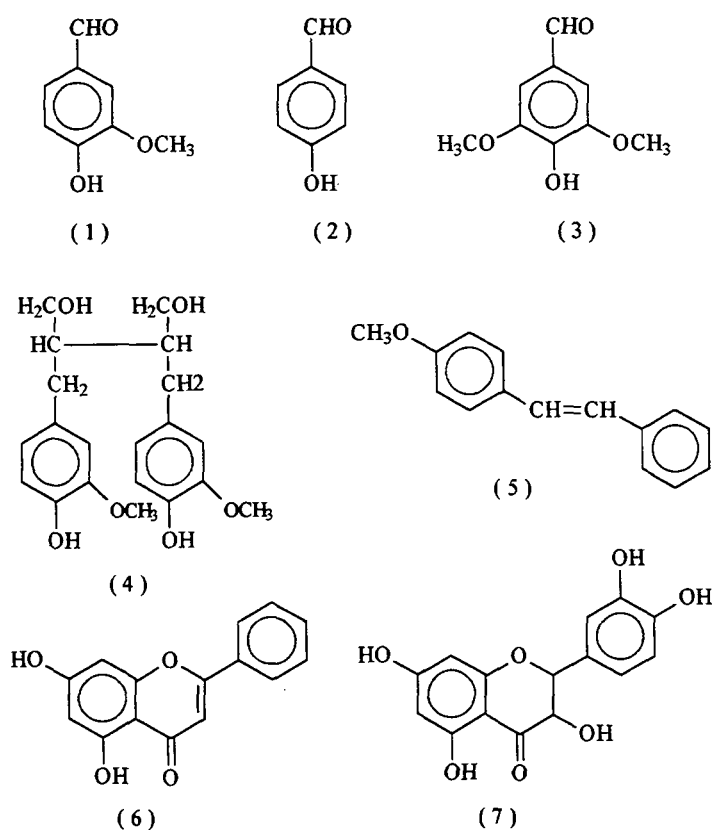


FIGURA 03. EXEMPLOS DE FENÓIS ENCONTRADOS EM CONÍFERAS: (1) VANILINA, (2) p-HIDROXIBENZALDEÍDO, (3) SIRINGALDEÍDO, (4) SECOISOLARICERESINOL, (5) 4-METOXIESTILBENO, (6) CRISINA E (7) TAXIFOLINA (D'Almeida, 1988).

Segundo Puls (1993), extrativos de baixa polaridade, como gorduras, graxas, resinas ácidas e esteróis, podem ser extraídos por éter de petróleo ou diclorometano,

sendo que esse último é recomendado como solvente ideal para determinação de extrativos em polpas celulósicas comerciais. Solventes de polaridade intermediária, como a acetona, são efetivos na remoção de taninos e estilbenos, enquanto que solventes polares como soluções aquosas de álcoois primários (metanol a 70%, v/v) são capazes de remover facilmente substâncias de natureza hidrossolúvel. De acordo com o autor, métodos cromatográficos podem ser utilizados para análise qualita e quantitativa destas frações, apesar de suas complexidades (Puls, 1993).

1.2 LIGNINA:

É o terceiro maior componente da madeira (20-30%), agindo como material adesivo, como agente de enrijecimento e como barreira contra degradação enzimática e /ou microbiana da parede celular (Lewin e Goldstein, 1991).

A lignina é uma macromolécula complexa de estrutura tridimensional amorfa, formada por constituintes alifáticos e aromáticos, cuja unidade monomérica corresponde a anéis fenilpropanóides substituídos. A lignina presente na parede celular das plantas está sempre associada com as hemiceluloses, não só através de interações físicas como também por ligações covalentes (Fengel e Wegener, 1989; Klock e Muñiz, 1998; Lewin e Goldstein, 1991). Um modelo para a participação da lignina na associação molecular existente na parede celular de plantas superiores encontra-se na Figura 4.

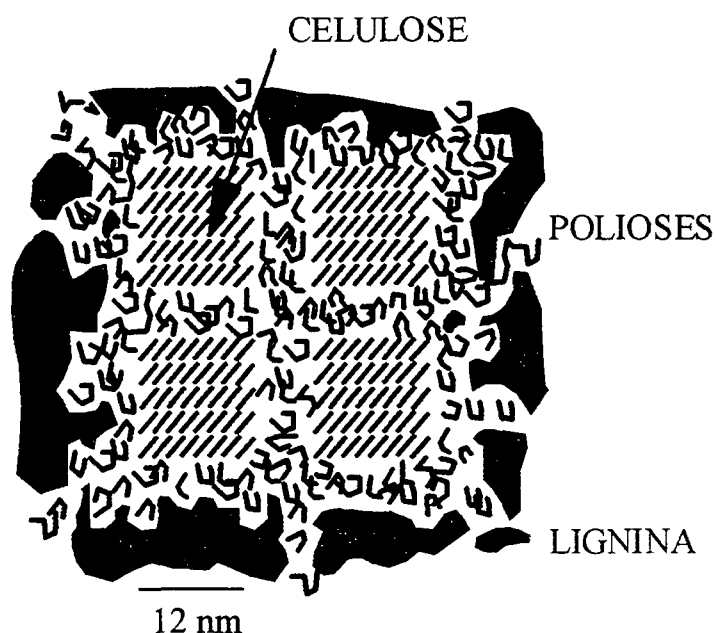


FIGURA 04. MODELO DE ASSOCIAÇÃO MOLECULAR EM ESTRUTURAS MICROFIBRILARES DA PAREDE CELULAR DE PLANTAS SUPERIORES (Fengel e Wegener, 1989).

São três os monômeros básicos que a constituem: os álcoois coniferílico, p-cumarílico e sinapílico (Figura 5).

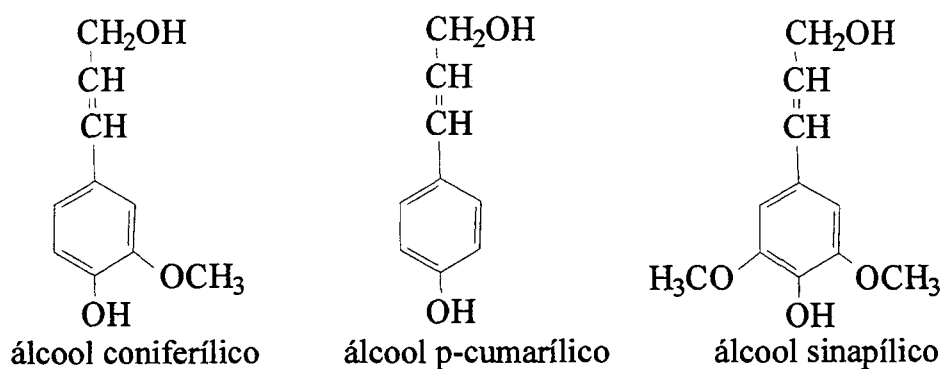


FIGURA 05. ESTRUTURA DOS TRÊS PRINCIPAIS PRECURSORES DA MOLÉCULA DE LIGNINA (FENGEL E WEGENER, 1989).

Unidades de álcool coniferílico predominam em ligninas de madeiras moles, também chamadas ligninas G (guaiacílicas), enquanto que uma mistura dos álcoois coniferílico e sinapílico está presente em ligninas de madeiras duras, denominadas ligninas GS (guaiacil-siringílicas). Quantidades variáveis de álcool p-cumarílico podem ser também incorporadas à molécula de lignina, particularmente no caso de gramíneas. Portanto, estas ligninas, denominadas HGS (hidroxibenzil-guaiacil-siringílicas), contêm uma mistura das três unidades com uma relativa predominância da unidade p-cumarílica (Lewin e Goldstein, 1991; Sjöström, 1993; Biermann, 1996; Dence e Reeve, 1996; Klock e Muñiz, 1998).

Por outro lado, as ligninas presentes em madeiras moles e duras diferem entre si pelo conteúdo de grupos metoxila e pelo grau de condensação, sendo que em ligninas de madeiras duras, o maior conteúdo de grupos metoxila bloqueia sítios potencialmente reativos e reduz a incidência de ligações cruzadas (Fengel e Wegener, 1989).

Uma vez que não é possível isolar a lignina ou removê-la da madeira sem causar modificações estruturais, a massa molecular de qualquer lignina isolada dependerá de seu histórico. Preparações de lignina solúvel exibem variações da ordem de 10^3 a 10^6 u. e apresentam alta polidispersidade. Desse modo, as propriedades químicas das ligninas dependerão do método de isolamento utilizado (Lewin e Goldstein, 1991). Na Figura 6 vê-se exemplificada a estrutura proposta por Moraes (1992) para a lignina de *E. grandis*.

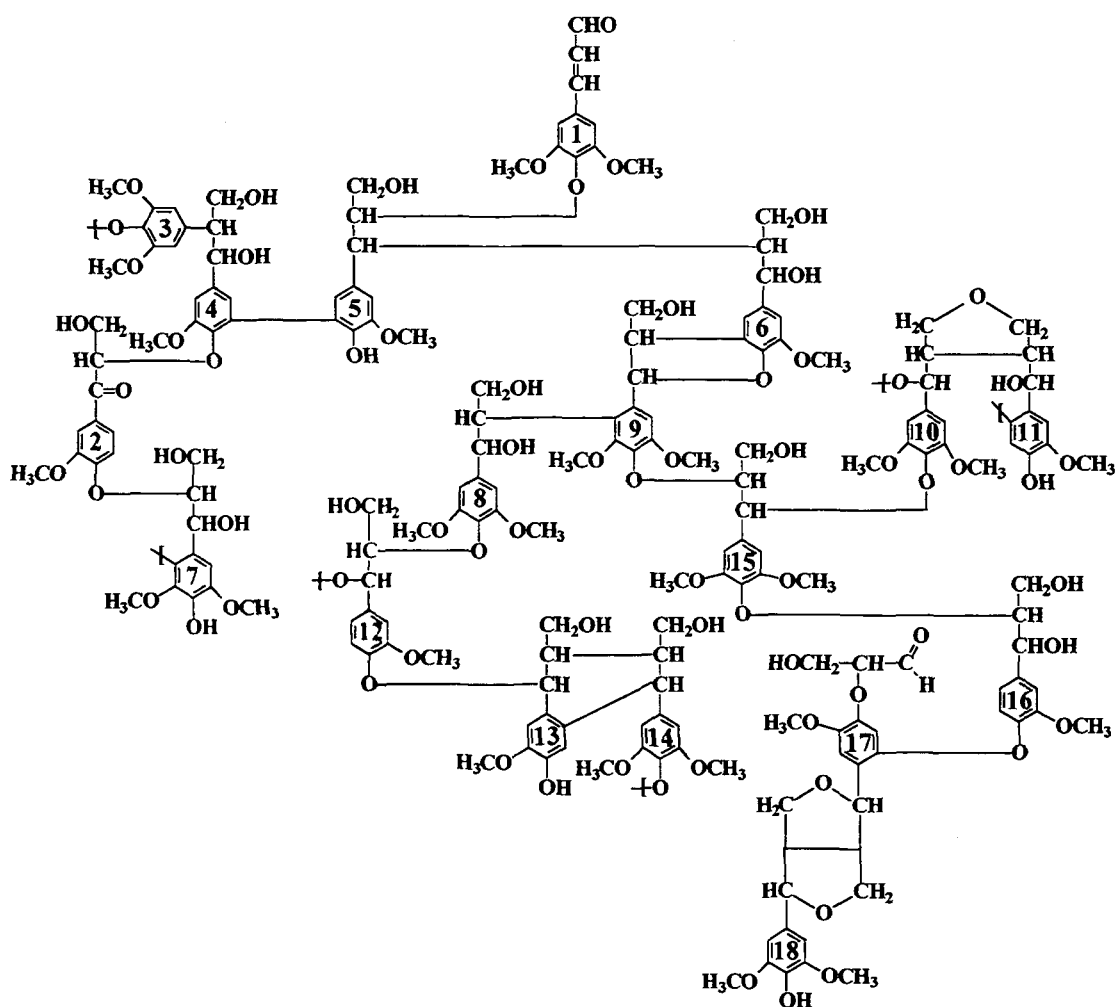


FIGURA 06. MODELO ESTRUTURAL DA LIGNINA DE *Eucalyptus grandis* (Morais, 1992).

1.3 HEMICELULOSES:

Hemiceluloses constituem cerca de 20 a 30% da madeira, sendo predominantemente encontradas nas paredes celulares primárias e secundárias, podendo ainda ocorrer na lamela média (Lewin e Goldstein, 1991).

Da madeira deslignificada, muitas vezes referida como holocelulose, as hemiceluloses podem ser extraídas por soluções alcalinas aquosas, sendo classificadas em dois grupos: precipitável ou não precipitável mediante neutralização a partir da adição de ácido mineral diluído (Sjöström, 1993; Biermann, 1996). Portanto, as

hemiceluloses representam uma classe bastante heterogênea de polissacarídeos.

Fisicamente, as hemiceluloses são sólidos brancos raramente cristalinos e, quimicamente, compõem uma classe de polissacarídeos cujos blocos construtivos se constituem de carboidratos de 5 e 6 átomos de carbono, sendo xilose e arabinose (5C ou pentoses) e glucose, manose, galactose e ácido 4-*O*-metil-D-glucurônico (6C ou hexoses) seus principais constituintes (Lewin e Goldstein, 1991; Sjöström, 1993; Biermann, 1996).

Hemiceluloses foram, por muito tempo, consideradas como intermediários na biossíntese da celulose, mas hoje sabe-se que são heteropolissacarídeos formados por rotas sintéticas diferentes da celulose (Sjöström, 1993; Biermann, 1996).

Galactoglucomananos são as principais hemiceluloses de madeiras moles, correspondendo a cerca de 20% em massa e, conforme a Figura 7, possuem cadeia linear formada por ligações do tipo β -(1→4) entre unidades de D-glucopiranosose e D-manopiranosose (Sjöström, 1993; Biermann, 1996).

Arabinoglucuronoxilanas estão também presentes em madeiras moles (5-10%) e possuem cadeia principal com ligações do tipo β -(1→4) entre moléculas de D-xilopiranosose, com substituição parcial em C-2 pelo ácido 4-*O*-metil-D-glucurônico e em C-3 pela L-arabinopiranosose. A estrutura genérica desses polissacarídeos encontra-se na Figura 8, na qual as ligações α e β dos principais substituintes estão em evidência (Sjöström, 1993; Biermann, 1996).

O-Acetil-4-*O*-metil-glucuronoxilanas são as principais hemiceluloses de madeiras duras e, dependendo da espécie, correspondem a 15 a 30% de sua massa seca. A cadeia principal é composta de unidades de D-xilopiranosose unidas por ligações β -(1→4), com substituição parcial da xilose pelo ácido 4-*O*-metil-glucurônico em C-2 e por grupamentos *O*-acetil em C-2 e C-3 da xilose. São em média 7 substituições acetílicas para cada grupo de 10 unidades de xilose na cadeia principal, conforme a Figura 9 (Sjöström, 1993; Biermann, 1996).

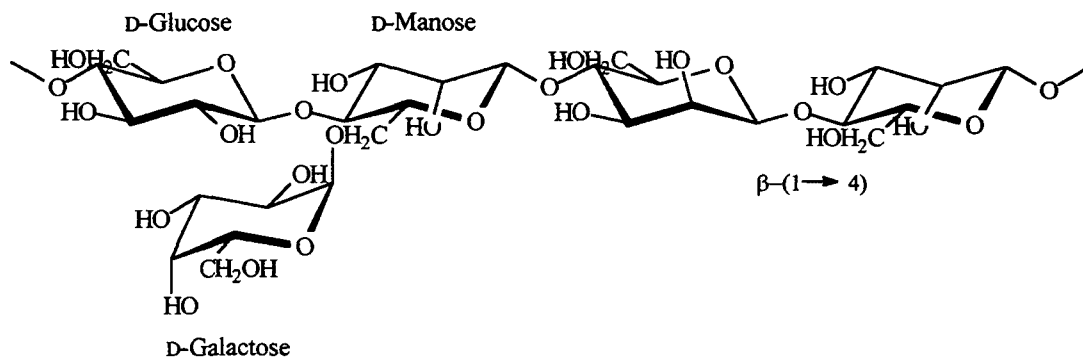


FIGURA 07. ESTRUTURA DE UMA GALACTOGLUCOMANANA, COM A LIGAÇÃO β -(1 \rightarrow 4) EM EVIDÊNCIA (Biermann, 1996).

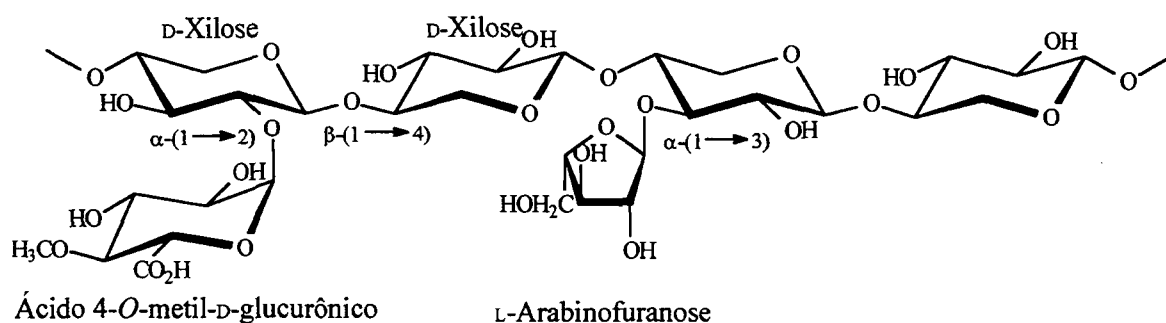


FIGURA 08. ESTRUTURA DE UMA ARABINOGLUCURONOXILANA. A LIGAÇÃO β -(1 \rightarrow 4), E AS LIGAÇÕES α -(1 \rightarrow 2) E α -(1 \rightarrow 3) DO ÁCIDO 4-*O*-METIL-GLUCURÔNICO E DA L-ARABINOSE, RESPECTIVAMENTE EVIDENCIADAS (Biermann, 1996).

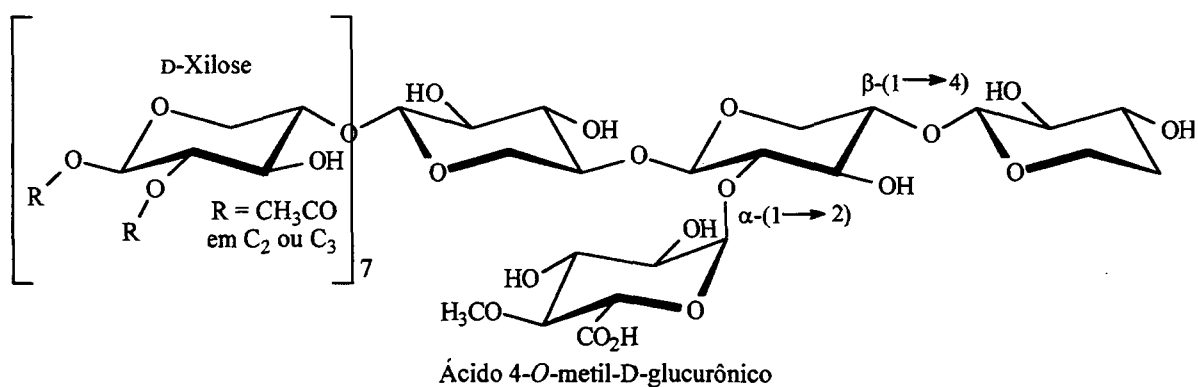


FIGURA 09. ESTRUTURA DA O-ACETIL-4-*O*-METIL-GLUCURONOXILANA. A LIGAÇÃO β -(1 \rightarrow 4) DA CADEIA PRINCIPAL E A LIGAÇÃO α -(1 \rightarrow 2) DO ÁCIDO 4-*O*-METIL-GLUCURÔNICO, SÃO EVIDENCIADAS (Biermann, 1996).

Além das xilanas, as madeiras duras contêm cerca de 2 a 5% de glucomananas, as quais são compostas por unidades de D-glucopirranose e D-manopirranose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4), conforme a Figura 10. A relação glucose:manose varia entre 1:2 e 1:1, dependendo da espécie de madeira (Biermann, 1996).

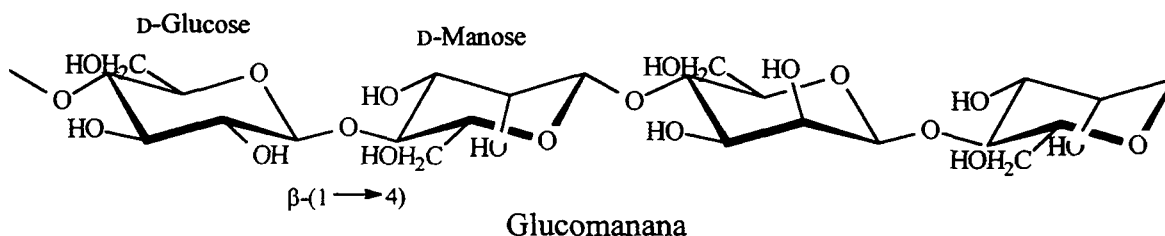


FIGURA 10. ESTRUTURA DA GLUCOMANANA, COM A LIGAÇÃO β -(1 \rightarrow 4) EM DETALHE (Biermann, 1996).

1.4 CELULOSE:

A celulose é a base estrutural de células vegetais e, portanto, é uma das mais importantes substâncias naturais produzidas por organismos vivos. A celulose está distribuída em todas as plantas, desde árvores desenvolvidas até organismos primitivos. Na madeira, a celulose está associada com outras substâncias como a lignina e as hemiceluloses, ambas em quantidades consideráveis (Fengel e Wegener 1989; Dence e Reeve, 1996).

Em nível molecular, é geralmente definida como um polímero linear constituído por unidades de D-anidroglicopirranose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4), sendo, portanto, uma (1,4)- β -D-glucana cuja unidade de repetição estrutural corresponde à celobiose (Figura 11) (Fengel e Wegener, 1989).

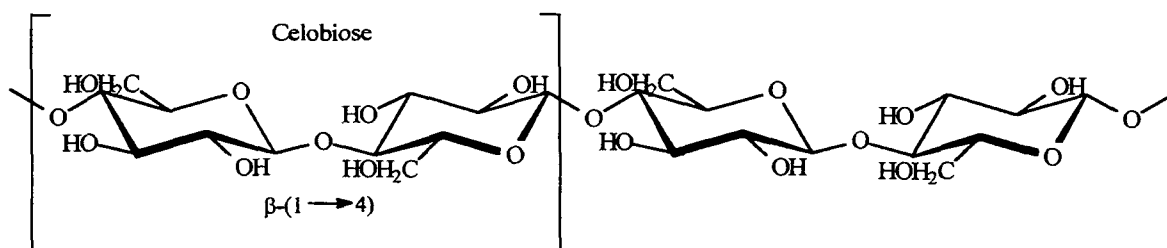


FIGURA 11. ESTRUTURA BÁSICA DA CELULOSE, DETALHADA A LIGAÇÃO β -(1 \rightarrow 4) (Dence e Reeve, 1996).

A cadeia de celulose é alongada e as unidades glicosídicas estão arranjadas em planos superpostos. Existem três razões para esse arranjo: (1) a estereoquímica da ligação β -(1 \rightarrow 4) glicosídica, (2) a conformação do anel piranosídico e (3) as interações inter e intramoleculares existentes na celulose nativa (Nevell e Zeronian, 1985; Fengel e Wegener, 1989).

Estes tipos de ligação (ligações de hidrogênio) na celulose são responsáveis por sua estrutura supramolecular e determinam grande parte de suas propriedades físicas e químicas (Nevell e Zeronian, 1985; Sjöström, 1993; Dence e Reeve, 1996).

O tamanho da molécula de celulose nativa é inferior a 5 μ m, o que corresponde a um tamanho de cadeia de aproximadamente 10000 unidades de anidroglicose (AnGlc). O menor elemento de construção do esqueleto celulósico é considerado por muitos como a fibrila elementar, formada por um agregado de moléculas de celulose nas quais regiões altamente ordenadas (cristalinas) alternam-se com regiões menos ordenadas (amorfas). As fibrilas elementares formam as microfibrilas (Figura 12) que, por sua vez, formam as fibras de celulose. Dada a essa estrutura macromolecular, a celulose possui alta resistência à tensão e é insolúvel em muitos solventes (Nevell e Zeronian, 1985; Fengel e Wegener, 1989). Por outro lado, a proporção entre regiões ordenadas e desordenadas varia consideravelmente em decorrência da origem da amostra. Assim, a celulose do algodão é mais cristalina do que a celulose da madeira, que possui índice de cristalinidade entre 50 a 70% (Sjöström, 1993).

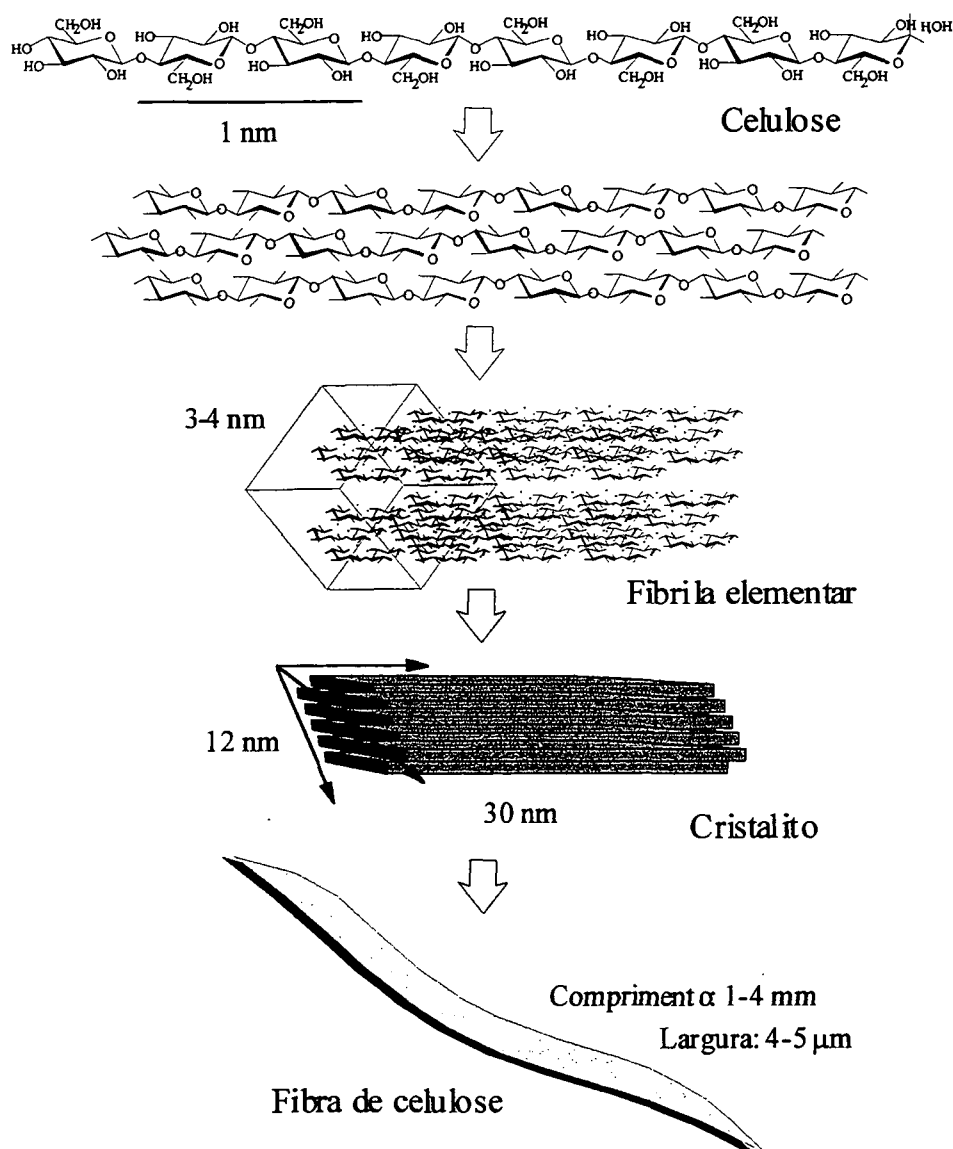


FIGURA 12. ESQUEMA DE FORMAÇÃO DA FIBRA CELULÓSICA (Emmel, 1999).

Juntamente com o grau de organização molecular ou cristalinidade, o grau de polimerização é, também, um dos principais parâmetros para avaliação da estrutura molecular da celulose. Classicamente, esta propriedade tem sido determinada em solução mediante o uso de solventes reativos como complexos nitrogenados contendo íons metálicos, geralmente cobre ou cádmio como, por exemplo, a etilenodiamina cúprica. Com base nas propriedades viscosimétricas da solução, avaliadas por

viscosimetria capilar, conclusões sobre massa molecular média, polidispersidade e conformação do polímero podem ser obtidas com relativa facilidade (Fengel e Wegener, 1989).

Outros métodos podem também ser utilizados para avaliação das propriedades poliméricas da celulose. Por exemplo, o número molecular médio (ou média aritmética das massas moleculares, MM_N) pode ser medido por osmometria ou pela determinação do número relativo de grupos redutores terminais, enquanto que a massa molecular média (ou média ponderada das massas moleculares, MM_M) pode ser deduzida a partir dos dados obtidos por espalhamento de luz. Para a celulose, a relação entre massa molecular (MM) e grau de polimerização (GP) é de $GP = MM/162$, onde 162 é a massa molecular de uma unidade de anidroglicose. A razão MM_M / MM_N é a medida de polidispersidade, que corresponde à largura da distribuição das massas moleculares (Nevell e Zeronian, 1985; Fengel e Wegener, 1989).

Cada unidade D-glucopiranosídica dentro da cadeia de celulose contém três grupos OH reativos, dois secundários (OH-2 e OH-3) e um primário (OH-6). Os grupos OH das extremidades da cadeia de celulose apresentam propriedades químicas diferentes, sendo um terminal redutor e um não redutor. A acidez e a tendência para a dissociação aumentam na série: $OH-6 < OH-3 < OH-2$, enquanto que a reatividade relativa dos grupos OH obedece a ordem: $OH-6 \gg OH-2 > OH-3$ (Sjöström, 1993).

Os álcoois primários e secundários na celulose reagem do mesmo modo que substâncias simples de constituição química similar. Estes grupamentos podem ser, portanto, rapidamente oxidados, esterificados e/ou convertidos em éteres. Outro fator a ser considerado nas reações da celulose refere-se à acessibilidade pela qual os grupos OH externos (mais facilitada) e internos (menos facilitada) podem ser alcançados pelos reagentes (Fengel e Wegener, 1989; Sjöström, 1993).

Utilizando-se de métodos controlados de derivatização aos ésteres de celulose, vários protocolos de síntese têm sido propostos para adequar a investigação do grau de

polimerização da celulose à cromatografia de permeação em gel (CPG), de cujos perfis pode-se obter dados estruturais mais refinados como a distribuição em massas moleculares de amostras nativas e parcialmente hidrolisadas. Um destes métodos preconiza a utilização da reação de carbamilação, cujo produto (celulose per-carbamilada) é suscetível à CPG por ser perfeitamente solúvel em tetraidrofurano (Schroeder e Haigh, 1979; Kossler *et al.*, 1981; Miller *et al.*, 1991). A análise de outros derivados da celulose, tais como o seu produto de nitração, permitem, igualmente, que se determine o grau de polimerização da celulose desde que sempre assistidos por método de calibração universal. Porém, nestes casos, os derivados obtidos são menos estáveis do que aquele obtido pela reação de carbamilação (Ramos *et al.*, 1993, 1999).

Segundo Sarko (1986), citado por Ramos (1992), a natureza cristalina da celulose foi primeiro estabelecida usando microscopia óptica com luz polarizada, mas a confirmação desta hipótese somente foi possível com o desenvolvimento da difratometria de raios-X. Cada plano cristalográfico da unidade espacial da celulose é representado no difratograma de raios-X por um pico em um ângulo de difração (2θ) característico. Embora, vários planos cristalográficos (hkl) contribuam para o padrão de difração da celulose, as reflexões obtidas nos planos (101) , $(10\bar{1})$ e (002) são, em geral, dominantes. Esses planos correspondem aos picos centrados nos ângulos de difração (2θ ou ângulo de Bragg) de 14,6, 16,2 e 22,6 graus, respectivamente, quando utilizada como fonte de radiação a linha alfa do cobre ($\text{CuK}\alpha = 0,154 \text{ nm}$). Porém, quando a linha alfa do cobalto ($\text{CoK}\alpha = 0,179 \text{ nm}$ com filtro de Ni) é utilizada, há um deslocamento homogêneo do difratograma em relação à linha alfa do cobre de aproximadamente + 3,5 graus (Ramos, 1992). Este deslocamento não causa qualquer alteração analítica na determinação do índice de cristalinidade, havendo perfeita equivalência entre os perfis obtidos por difração de raios-X em quaisquer destes casos.

Em complemento à difração de raios-X, a estrutura cristalina da celulose tem

sido também caracterizada através de métodos baseados na absorção de radiação no infravermelho (Fengel, 1992, 1993) e RMN ^{13}C no estado sólido (Sugiyama *et al.*, 1991; Newman, 1994, 1999). Por decorrência destes estudos, acredita-se que a celulose nativa é composta por duas formas cristalinas alomórficas, chamadas de $\text{I}\alpha$ e $\text{I}\beta$. Estes estudos ajudaram na classificação da celulose nativa em duas famílias: a família das celuloses bacterianas (*Valonia* e *Acetobacter*), em que a celulose é rica na forma $\text{I}\alpha$, e a família das fibras vegetais (ramie e algodão), onde a forma $\text{I}\beta$ é predominante. Um aspecto do dimorfismo $\text{I}\alpha/\text{I}\beta$ da celulose é que a forma $\text{I}\alpha$ é metaestável e pode ser rápida e totalmente convertida em $\text{I}\beta$ por tratamento térmico na presença de NaOH (Atalla e VanderHart, 1984; Sugiyama *et al.*, 1991; Newman, 1994, 1999).

1.5 PAPEL:

O papel é hoje um dos mais importantes artigos de consumo na sociedade mundial por ser imprescindível para a produção de jornais, livros, revistas, embalagens, artigos higiênicos, etc. No Brasil, as madeiras utilizadas como matéria-prima para a produção de papel provêm principalmente de espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*. As espécies mais utilizadas na produção de fibra curta (folhosas) correspondem aos *Eucalyptus grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla* e *E. robusta*, enquanto que na produção de celulose de fibra longa (coníferas) predominam as espécies *Pinus elliottii* var. *elliottii*, *P. taeda* e *P. caribaea*. A única espécie nativa de coníferas utilizada comercialmente é o Pinheiro do Paraná (*Araucaria angustifolia*), que é empregado em pequena escala na fabricação de polpa mecânica (Jacson, 1988; Klock, 1998).

A produção de polpa e papel a partir da madeira requer uma série de processos complementares, tanto físicos quanto químicos. Estes processos têm, por objetivo,

isolar as fibras de celulose e, assim, com os tratamentos adequados, chegar aos diversos tipos de matéria prima (polpa ou pasta) para o processo. Como a madeira é um material de natureza química bastante complexa, o processo empregado precisa ser desenvolvido em diversas etapas até chegar aos produtos desejados. Extrativos e lignina presentes originalmente na madeira devem ser retirados, pois são causa de problemas durante a polpação e a confecção do papel. Portanto, a composição química da madeira é um fator determinante para muitas das propriedades do papel, cuja porção fibrosa é formada principalmente por celulose, hemicelulose e, eventualmente, por alguma lignina residual (Fengel e Wegener, 1989; Sjöström, 1993).

Dois processos básicos são empregados para a produção de celulose para a fabricação de papel: polpação e branqueamento. A polpa ou pasta é, portanto, o produto básico da madeira para este fim, sendo também processada para a produção de derivados da celulose como o “rayon” e o celofane. Polpas comerciais podem ser agrupadas entre químicas, semiquímicas, quimiomecânicas e mecânicas. A polpação, entretanto, em qualquer caso, não é suficiente para a obtenção de polpas de alta alvura, sendo a lignina residual a principal responsável pela coloração escura (Biermann, 1996).

1.6 POLPAÇÃO:

A polpa mecânica é produzida, sem uso de agentes químicos, essencialmente por desfibração por atrito mecânico termo-assistido. Como a lignina é retida na fibra, polpas mecânicas são caracterizadas por rendimentos altos da ordem de 90-98%, apresentam alta tenacidade, baixo custo e são usadas unicamente para fabricação de papéis não permanentes, como jornais e catálogos (Biermann, 1996). Mudanças estruturais aparentemente pequenas ocorrem na lignina quando da conversão da madeira em polpa mecânica, quer por refino ou moagem.

O propósito do processo de polpação química é o da remoção da lignina o mais amplamente possível, a fim de facilitar a separação das fibras e melhorar suas propriedades para a fabricação do papel. Processos químicos de polpação são aqueles que removem grande parte da lignina através de reações que levam à despolimerização desta macromolécula, liberando as fibras de celulose. Os fragmentos menores podem, então, ser solubilizados no licor de cozimento. A seletividade da deslignificação pode ser expressa como a razão da massa da lignina e dos carboidratos removidos da madeira após certo tempo de cozimento (grau de deslignificação). O processo deve evitar ao máximo o ataque aos polissacarídeos para que não haja a despolimerização da celulose e hemicelulose, o que acarretaria em danos às propriedades físico-mecânicas da polpa e, conseqüentemente, na produção de um papel de baixa qualidade. Historicamente, os principais processos de polpação química são os processos sulfito e kraft, este último também designado como processo sulfato (Biermann, 1996; Colodette *et al.*, 1999b).

A primeira patente sobre a polpação sulfito surgiu nos Estados Unidos em 1866. Essencialmente, o processo sulfito ainda é fundamentado nessa antiga invenção, embora várias inovações tenham sido acrescentadas posteriormente. Nesse processo, a madeira em forma de cavacos passa por um cozimento em uma solução aquosa de dióxido de enxofre a uma temperatura de 130 - 140°C, quando ocorre a dissolução da lignina simultaneamente à remoção parcial de carboidratos da madeira (hemicelulose). Basicamente, dois tipos de reações são responsáveis pela deslignificação: a sulfonação e a hidrólise. A sulfonação adiciona grupos de ácido sulfônico (hidrofilico) no polímero de lignina (hidrofóbico), enquanto que a hidrólise quebra as ligações éter entre as unidades fenilpropano, diminuindo a massa molecular e criando grupos hidroxílicos fenólicos livres. Ambas as reações aumentam a hidrofilicidade da lignina, conduzindo a uma maior solubilidade dessa no meio aquoso (Sjöström, 1993).

A polpação kraft é um método de polpação completo que utiliza NaOH e Na₂S

em pH 12 a uma temperatura entre 140 e 180°C, o que corresponde a uma pressão de cerca de 120 psi, por um período entre 0,5 e 3,0 h. Na realidade, além dos íons hidroxila, as espécies mais ativas envolvidas na deslignificação são os íons sulfeto (S^{2-}) e bissulfeto (HS^-), adicionados inicialmente ao processo na forma de Na_2S e recuperados na caldeira de recuperação a partir do sulfato de sódio gerado no processo.

Os íons sulfeto e bissulfeto, altamente nucleofílicos, reagem exclusivamente com a lignina através da quebra de ligações α -aril e β -aril éter, formando fenolatos solúveis no licor de cozimento. Por outro lado, subestruturas eterificadas na posição 4 do anel aromático sofrem quebra da ligação β -aril éter pela ação do íon hidroxila, de acordo com o mecanismo mostrado na Figura 13. Essas reações procedem via formação de um intermediário oxirano que, então, é aberto gerando uma subestrutura do tipo α,β -glicol. Assim, uma eficiente deslignificação é obtida através da fragmentação da lignina, gerando novos grupos fenólicos solúveis (Sjöström, 1993; Biermann, 1996).

No processo kraft, a deslignificação ocorre em três fases distintas: inicial (até 140°C), principal (em torno de 140°C) e residual (na qual a temperatura máxima é atingida). Nestas fases, diferentes reações químicas são responsáveis pela degradação e dissolução da lignina (Fantuzzi Neto *et al.*, 1998).

Na fase inicial do processo, mediada pela hidrólise de ligações α e β -aril éter entre estruturas fenólicas, são removidos apenas os fragmentos mais acessíveis da estrutura da lignina e que apresentam maior labilidade alcalina. No caso de madeiras de folhosas, esta fase inicial de deslignificação é responsável por uma dissolução de até 25% da lignina presente no cavaco. Na fase principal, cerca de 68% da lignina é removida, sendo que, as principais reações envolvidas são as de hidrólise ou clivagem homolítica da ligação β -aril éter. Finalmente, a última fase de deslignificação compreende a remoção parcial da lignina residual, que possui alto grau de condensação e é rica em ligações cruzadas do tipo carbono-carbono (Fantuzzi Neto *et al.*, 1998).

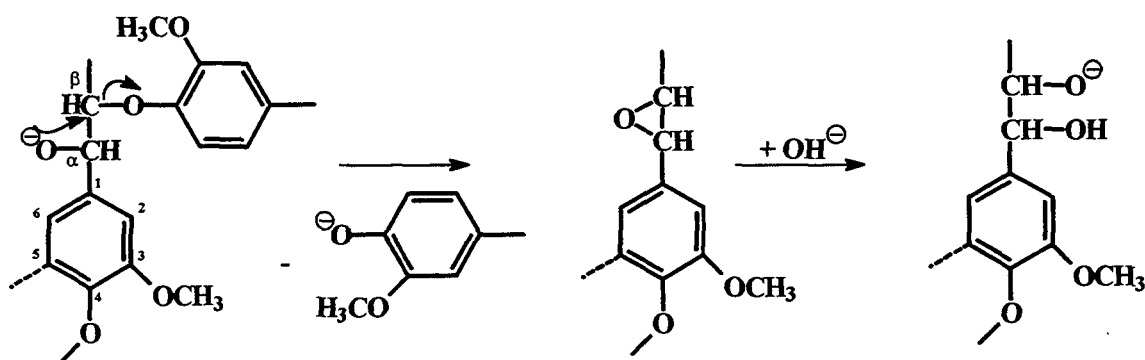


FIGURA 13. CLIVAGEM DA LIGAÇÃO β -ARIL ÉTER EM SUBESTRUTURA ÉTERIFICADA NA POSIÇÃO 4 DO ANEL AROMÁTICO DURANTE A POLPAÇÃO *KRAFT* (Dence e Reeve, 1996).

O processo kraft é atualmente o mais amplamente empregado em função da produção de polpas de melhor qualidade a partir de praticamente todos os tipos de madeiras. Algumas desvantagens do processo kraft em comparação com o processo sulfito são: a maior dificuldade com que as polpas são branqueadas, odor desagradável ocasionado pelos gases derivados do enxofre, baixo rendimento de polpa (45 a 55%) e altos custos de instalação (Biermann, 1996). Apesar disto, desde 1960, este processo passou a ser preferido à polpação sulfito devido aos seus melhores rendimentos em hemicelulose na polpa e sua maior seletividade na deslignificação, resultando em polpas com propriedades físico-mecânicas melhores (Lewin e Goldstein, 1991; Fengel e Wegener, 1989; Scott, 1995; Klock e Muñiz, 1998).

Na polpação kraft, perdas substanciais de carboidratos podem ocorrer nas etapas de extração alcalina. Em particular, (galacto)glucomananas de madeiras moles são removidas por reações envolvendo seus grupos terminais redutores ("peeling"), o que acarreta em uma perda significativa desta hemicelulose mediante o mecanismo exposto na Figura 14. Em contrapartida, as xilanas que ocorrem em ambas as madeiras (moles e duras) são mais resistentes à extração alcalina, particularmente após desacetilação parcial. Porém, apesar de sua baixa solubilidade sob fortes condições alcalinas, este tipo de hemicelulose pode dissolver-se parcialmente no decorrer da

polpação e, em estágios mais avançados do processo, quando a concentração alcalina é diminuída, reprecipitar resultando em sua redistribuição sobre a fibra (Dence e Reeve, 1996). Esta reprecipitação de heteroxilanas em fibras kraft tem sido motivo de estudos avançados sobre a otimização do processo de polpação e, dada a sua resistência aos agentes químicos, quer por baixa reatividade ou baixa acessibilidade, vários autores têm sugerido o uso de enzimas para promover uma eliminação mais seletiva e específica (Rangauskas, *et al.*, 1994; Buchert, *et al.*, 1994; Dence e Reeve, 1996; Suurnäkki, *et al.*, 1996).

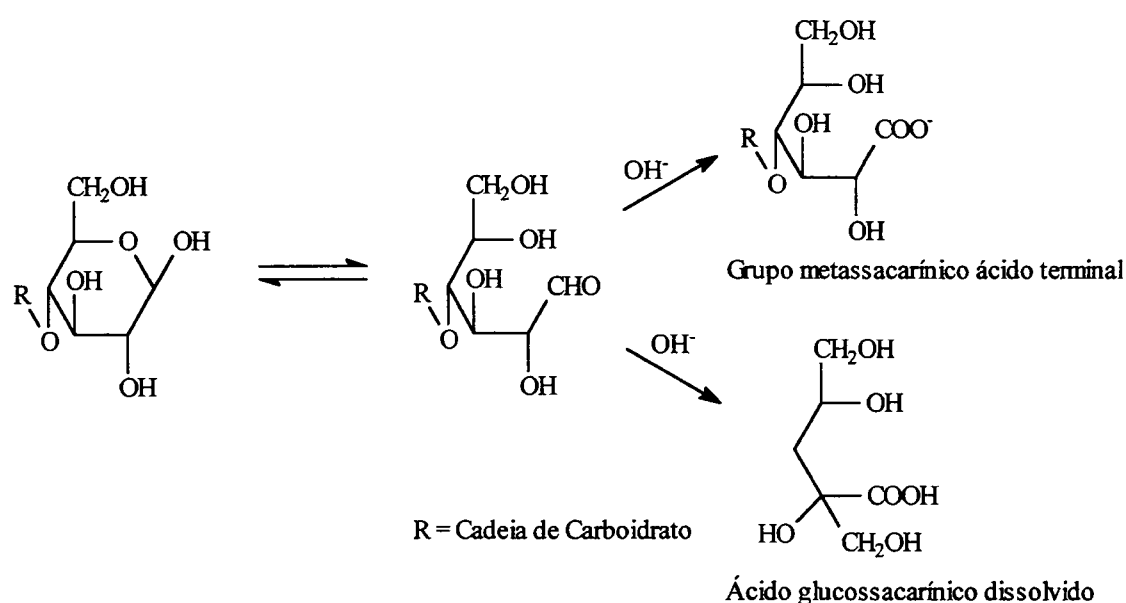


FIGURA 14. ESQUEMA DA REAÇÃO DE “PEELING” DAS HEMICELULOSES, DURANTE A POLPAÇÃO KRAFT (Dence e Reeve, 1996).

De um modo geral, fibras kraft são marrons devido à formação de grupos cromóforos durante a polpação (Figura 15), quer diretamente pela desidratação e/ou β -eliminação de carboidratos e pela eliminação de formaldeído das unidades fenilpropano, quer indiretamente pela oxidação de estruturas do tipo catecol e hidroquinona (Figura 16) (Dence e Reeve., 1996). Portanto, estes grupos podem ser oriundos tanto da lignina quanto do carboidrato, embora a lignina seja considerada o maior contribuinte. Na presença de álcali, que gera a ionização de grupos fenólicos,

alguns tipos de cromóforos sofrem deslocamento para comprimentos de onda maiores (efeito batocrômico) (Silverstein *et al.*, 1994). Estes deslocamentos são associados a um aumento na intensidade da cor, a qual é retida na polpa mesmo após o processo de polpação e lavagem.

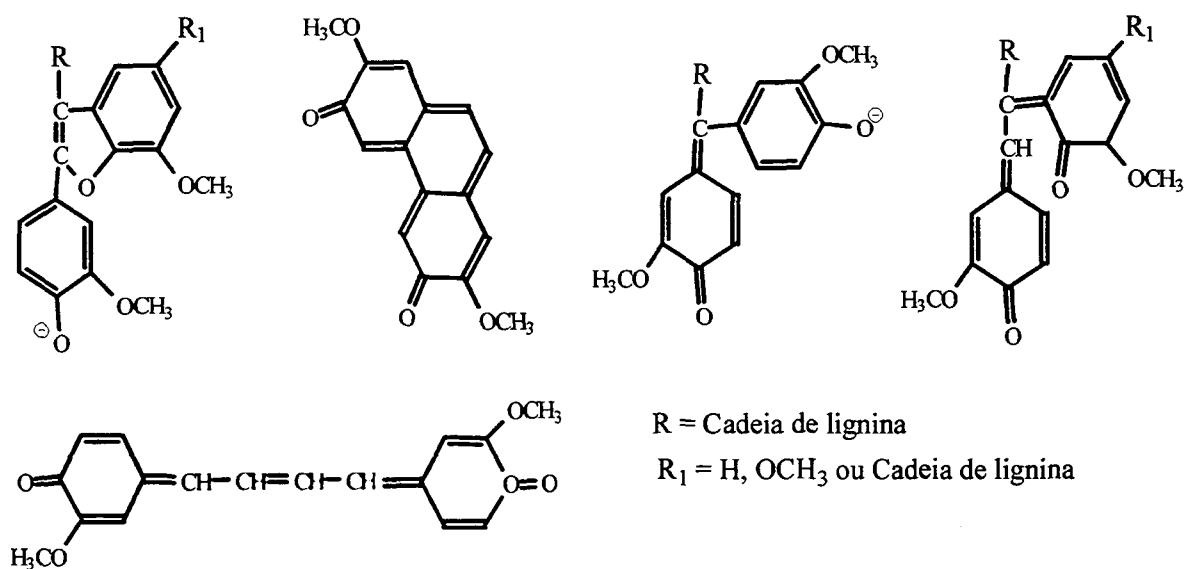


FIGURA 15. EXEMPLOS DE CROMÓFOROS QUE PODEM FORNECER À POLPA UMA COLORAÇÃO ESCURA (Brasileiro, 1993).

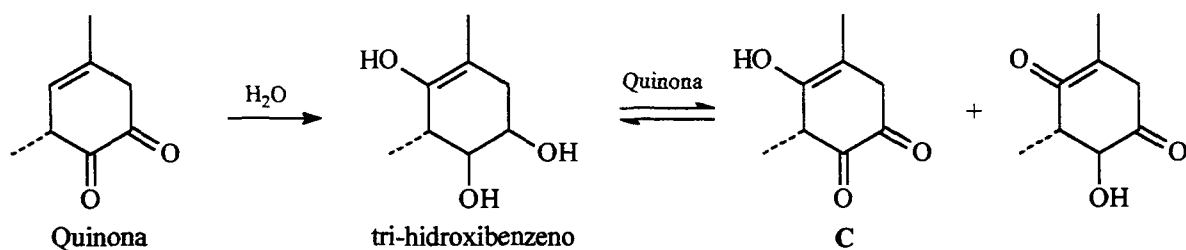


FIGURA 16. FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS DO TIPO CATECOL A PARTIR DE QUINONAS (Dence e Reeve, 1996).

Os principais cromóforos oriundos de carboidratos por reações alcalinas são os ácidos hexenurônicos. Os ácidos hexenurônicos são formados por meio de um rearranjo na estrutura química dos ácidos 4-*O*-metilglucurônicos (Figura 17) e, portanto, são mais comuns nas polpas provenientes de madeira de fibras curtas (Silva *et al.*, 1998a).

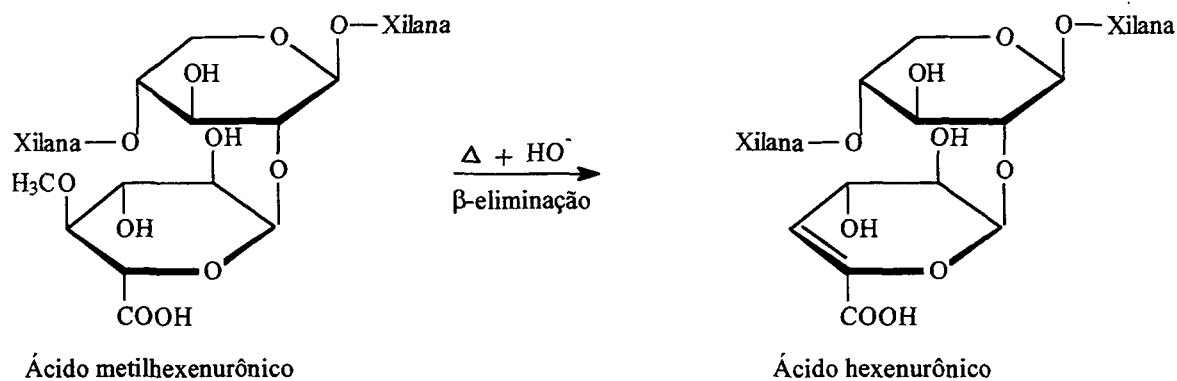


FIGURA 17. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO HEXENURÔNICO (Costa *et al.*, 2000).

A dupla ligação carbono-carbono na estrutura dos ácidos hexenurônicos consome reagentes oxidantes de branqueamento, como cloro molecular, dióxido de cloro, ozônio e perácidos. Portanto, essas estruturas contribuem significativamente para o número *kappa* e retenção de metais na polpa por complexação, sendo que tratamentos subsequentes com peróxido de hidrogênio e/ou oxigênio não são capazes de remover totalmente estes grupos ácidos das polpas (Silva *et al.*, 1998a).

O catecol pode ser formado durante a polpação como resultado da clivagem de grupos metoxila aromáticos ou pelo rearranjo de produtos de degradação de carboidratos. Ao final da polpação, estas estruturas tornam-se suscetíveis à reações de oxidação secundárias, logo que em contato com o ar (O₂) (Dence e Reeve, 1996).

O tratamento da madeira sob condições alcalinas leva também à clivagem de todos os tipos de ligações éster, mas ligações éter estáveis prevalecem em unidades não fenólicas como os carboidratos. As condições de reação na polpação kraft

favorecem também a formação de novas ligações lignina-carboidrato, como mostrado na Figura 18, o que tem sido observado em vários tipos de compostos modelo (Dence e Reeve, 1996).

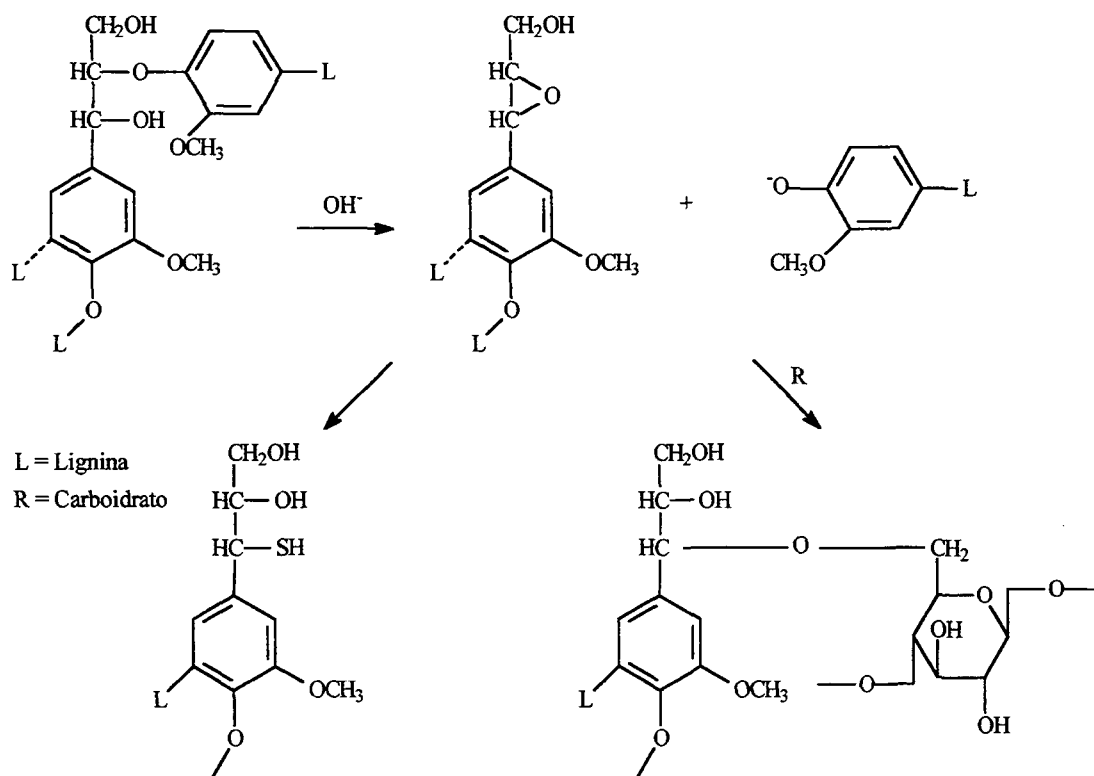


FIGURA 18. PROPOSTA PARA A FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO LIGNINA-CARBOIDRATO DURANTE A POLPAÇÃO KRAFT (Dence e Reeve, 1996).

Todo processo de polpação química está, portanto, relacionado com a solubilização e remoção da lignina, pois ela confere uma cor marrom à polpa e, conseqüentemente, ao papel. Porém, os extrativos da madeira também contribuem para a cor, especialmente em pastas mecânicas. Íons metálicos como ferro e cobre podem formar complexos coloridos com os compostos fenólicos e cromóforos presentes na celulose e assim intensificar sua cor. Portanto, se o papel sai branco no final de todo processo, é porque passou por um processo otimizado de branqueamento (Fengel e Wegener, 1989; Lewin e Goldstein, 1991; Sjöström, 1993; Scott, 1995; Dence e Reeve, 1996; Klock e Muñiz, 1998).

1.7 BRANQUEAMENTO:

1.7.1 ASPECTOS GERAIS:

O branqueamento é o estágio de preparação da polpa em que a fibra de celulose é tratada com agentes químicos para aumentar a sua alvura.

O índice de alvura desejado é conseguido por deslignificação alcalina seguido por degradação dos grupos cromóforos. A deslignificação alcalina produz polpas de alto rendimento que sofrem uma rápida perda de alvura pela exposição à luz ou calor, mas que ainda têm um valor comercial razoável por serem úteis na produção de papel para uso sanitário, confecção de livros, periódicos, dentre outros. Por outro lado, a degradação de grupos cromóforos residuais que, eventualmente, resulta na retenção de subestruturas da lignina na polpa, faz-se necessária para que polpas químicas com índices de alvura altos e permanentes sejam obtidas, as quais são desejáveis no mercado para a produção de papel para escrita. Assim, além da remoção da lignina, o branqueamento é um processo de purificação pelo qual outras partículas escuras (cromóforos) e extrativos são removidos (Gierer, 1990; Biermann, 1996).

Apesar das modificações ao longo do tempo, uma filosofia geral é ainda seguida no processo de branqueamento. Na fase inicial, são utilizados agentes deslignificantes menos seletivos (p.e., oxigênio e cloro), que atuam fortemente na redução do conteúdo de lignina, enquanto que na fase final, utilizam-se produtos químicos mais seletivos (p.e., dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio) que reagem preferencialmente com a lignina residual (Colodette *et al.*, 1996; Costa *et al.*, 1999).

A aplicação de um determinado agente químico para branqueamento depende de alguns fatores importantes, como o tipo de polpa, alvura desejada, equipamentos e custos associados ao processo. Polpas podem ser branqueadas também por uma combinação de etapas seqüenciais de branqueamento, cuja natureza depende dos

objetivos do processo (Costa *et al.*, 1999).

Devido à grande variedade de agentes químicos de branqueamento, os fatores que influenciam a escolha de um processo em detrimento a outro são muito diversificados, como a carga permissível de agentes químicos, a consistência da polpa, a temperatura e o tempo de branqueamento (Lewin e Goldstein, 1991; Sjöström, 1993; Ruiz *et al.*, 1995; Sun e Argyropoulos, 1995, 1996; Aquino, 1997). Na Tabela 2 estão exemplificados alguns tipos de agentes branqueadores e as vantagens e desvantagens relativas aos seus usos.

TABELA 2. SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS UTILIZADAS NO BRANQUEAMENTO DE POLPAS (Aquino, 1997).

Oxidante	Símbolo	Vantagens	Desvantagens
Cl ₂	C	Deslignificação seletiva; economicamente viável	Produz organoclorados e baixa a resistência da polpa
O ₂	O	Efluentes livres de cloro; baixos custos	Perda de resistência da polpa
ClO ⁻	H	Fácil manipulação, seletivo à lignina	Produz organoclorados e baixa a resistência da polpa
ClO ₂	D	Altos níveis de alvura sem degradação da polpa	Produz organoclorados e é relativamente oneroso
H ₂ O ₂	P	De fácil manipulação e baixo custo	Baixa seletividade à lignina
O ₃	Z	Efetivo e seletivo, com efluentes livres de cloro	Caro, degrada a polpa
NaOH	E	Efetivo e econômico	Obtenção de polpas escuras

Nas últimas duas décadas, as plantas de branqueamento das fábricas de celulose têm passado por várias modificações. Os processos convencionais de branqueamento com agentes clorados que, por muito tempo, dominaram o meio industrial, têm sofrido grandes pressões por questões de impacto ambiental. Estas pressões estão ocorrendo de várias formas, sendo a mais significativa aquela relacionada à da toxicidade presente nos efluentes, pois o processo de branqueamento é responsável pela descarga de grandes quantidades de organoclorados no ambiente. Assim, a luta por efluentes menos poluentes tem se caracterizado pelo desenvolvimento de técnicas de branqueamento isentas de cloro elementar. Conclui-se, portanto, que a substituição do cloro no processo tem benefícios diretos no contexto ambiental, além de reduzir riscos

de insalubridade e problemas excessivos de corrosão. Em resumo, a eliminação do cloro elementar melhora a cor, diminui a quantidade de organoclorados e, particularmente, reduz a quantidade de dioxinas presentes no efluente (Biermann, 1996; Dence e Reeve, 1996).

Num primeiro momento, o cloro e o hipoclorito de sódio foram sendo gradativamente substituídos por dióxido de cloro, e este, que teve seu apogeu por volta dos anos 90, está também cedendo espaço para os agentes de branqueamento alternativos, como o oxigênio, o peróxido de hidrogênio e o ozônio. A previsão geral é que, dentro de mais alguns anos, o cloro seja totalmente substituído por tecnologias menos agressivas ao meio ambiente (Sjöström, 1993; Colodette *et al.*, 1996).

A introdução do branqueamento exclusivo com dióxido de cloro eliminou rapidamente as dificuldades envolvidas no branqueamento de polpas kraft para altos rendimentos e índices de alvura. Porém, mesmo efluentes derivados de plantas que não usam cloro elementar, mas que o tenham substituído inteiramente pelo dióxido de cloro, também têm que ser tratados antes de seu descarte no ambiente, pois organoclorados ainda estão presentes e a formação de cloratos é proporcional à quantidade de dióxido de cloro utilizada. Cloratos agem como herbicidas e algicidas poderosos, particularmente às algas pardas, podendo causar sérios danos ambientais (Lewin e Goldstein, 1991; Sjöström, 1993).

Vários compostos podem, portanto, substituir total ou parcialmente o cloro dos processos industriais: quando o cloro ativo (elementar) é banido do processo, esta tecnologia é chamada branqueamento livre de cloro elementar (ou ECF, do inglês “elemental chlorine free”), enquanto que, quando toda e qualquer forma de cloro é banida do processo, esta tecnologia é conhecida como branqueamento totalmente livre de cloro (ou TCF do inglês, “total chlorine free”) (Ruiz *et al.*, 1995; Sun e Argyropoulos, 1995, 1996; Aquino, 1997; Costa *et al.*, 1999). Essas tecnologias alternativas, consideradas “limpas” ou ambientalmente corretas, envolvem o uso de

oxigênio e seus derivados (por exemplo, O_3 e H_2O_2) para branqueamento de polpas celulósicas (Costa *et al.*, 1999).

Um exemplo imediato de métodos de branqueamento alternativos é o branqueamento de polpas de alto rendimento com peróxido em meio alcalino ou ditionito de sódio (hidrossulfito) sob condições aproximadamente neutras. O peróxido pode ser usado para aumentar a alvura das polpas de alto rendimento para valores entre 80% ISO (spruce) e 85% ISO (aspen), sendo a reação química mais importante a eliminação oxidativa do grupo coniferaldeído terminal. Quinonas, quando presentes, são também rapidamente destruídas e estas reações levam à formação de grupos ácidos e estruturas do tipo vanilina. Por outro lado, o branqueamento de polpas kraft é mais complexo e não há composto oxigenado que possa cumprir, isoladamente, o papel de agente branqueador eficiente. Sendo assim, ainda recentemente, estágios múltiplos ou seqüências de tratamento com compostos oxigenados têm sido utilizados e amplamente difundidos para o branqueamento de polpas químicas, como aquelas derivadas do processo kraft (Ruiz *et al.*, 1995; Sun e Argyropoulos, 1995, 1996; Aquino, 1997).

1.7.2 BRANQUEAMENTO TCF:

Recentemente, os principais produtores mundiais de polpa têm buscado condições para o fechamento dos efluentes do processo mediante a redução do consumo de água da fábrica e, com isso, reduzir ao máximo o seu impacto ambiental. Para atingir esse conceito é necessária uma adaptação lenta e gradual do processo, realizando várias modificações e ajustes nas operações industriais (Colodette, *et al.*, 1998). De acordo com Parker, citado por Silva *et al.* (1998a), o rápido desenvolvimento de tecnologias de branqueamento TCF está tornando possível o fechamento de circuitos de águas em fábricas modernas de celulose, pela recirculação

total ou parcial de seus efluentes para o sistema de recuperação. Várias indústrias vêm avaliando esta operação, objetivando atingir qualidade ambiental e aceitabilidade de seus produtos no mercado e concentrando esforços na minimização do volume de efluentes gerados na planta de branqueamento, que correspondem de 40 a 50% do efluente final da fábrica (Silva *et al.*, 1998 a).

O branqueamento TCF tem por objetivo obter uma polpa de alvura adequada às exigências de mercado, porém, com o mínimo de degradação da polpa, de consumo de reagentes químicos, de formação de carbonilas, de impacto ambiental e, também, de perda de rendimento do processo. Durante a etapa de branqueamento, dois tipos de agentes químicos são utilizados: (1) oxidantes que fragmentam e/ou alvejam a lignina e (2) álcali, que degrada a lignina por hidrólise ou facilita a sua solubilização. Os principais agentes químicos utilizados no branqueamento TCF de polpas kraft são o oxigênio, o peróxido de hidrogênio e o ozônio. Cada um destes reagentes apresenta uma determinada seletividade que é reflexo do comportamento desses frente aos carboidratos e à lignina (Costa *et al.*, 1999). Segundo Dence e Reeve (1996), as principais espécies ativas envolvidas nas etapas de branqueamento TCF estão listadas a seguir (Tabela 3).

TABELA 3: ESPÉCIES QUÍMICAS ATIVAS PRESENTES NO BRANQUEAMENTO TCF (Dence e Reeve, 1996).

Nome	Espécie Ativa	Tipo	Reatividade	pH de ação
Oxigênio	$\cdot\text{OO}\cdot$	Dirradical	Eletrofílico	Todos
Radical/ânion Superóxido	$\cdot\text{OO}\cdot$	Ânion/Radical	Nucleófilo	Alcalino/Neutro
Radical Hidroperóxido	$\text{HOO}\cdot$	Radical	Eletrofílico	Acido
Ânion Hidroperóxido	HOO^-	Ânion	Nucleófilo	Alcalino
Radical Hidroxila	$\text{HO}\cdot$	Radical	Eletrofílico	Todos
Ozônio	$\cdot\text{OOO}\cdot$	Cátion	Eletrofílico	Acido
Íon Hidróxido	HO^-	Ânion	Nucleófilo	Alcalino

Os carboidratos (celulose e hemiceluloses) podem ser instáveis em soluções alcalinas em altas temperaturas, com ocorrências de reações de quebras hidrolítica das ligações glicosídicas, causando a remoção de cadeias laterais, e hidrólise de cadeias

principais (reações de despolimerização terminal) e diminuição na massa molecular além da diminuição no rendimento da polpação (Correia *et al.*, 2000).

De acordo com Dence e Reeve (1996), celulose e hemiceluloses reagem de forma semelhante com os agentes de branqueamento, apesar de apresentarem diferenças significativas quanto às suas reatividades. As hemiceluloses são mais facilmente degradadas, por apresentarem maior acessibilidade aos reagentes e caráter amorfo. Outras diferenças dizem respeito ao seu grau de polimerização e reatividade, que são muito diferenciados na família das hemiceluloses (Sjöström, 1993). Por outro lado, a celulose, que é o principal componente de polpas branqueadas, é o verdadeiro responsável pela resistência da polpa e, por isso, merece uma maior atenção, pois apresenta sítios de ataque eletrofílico (Figura 19 A) e nucleofílico (Figuras 19 B e 19 C) que podem ser oxidados durante o branqueamento (Dence e Reeve, 1996; Costa *et al.*, 1999).

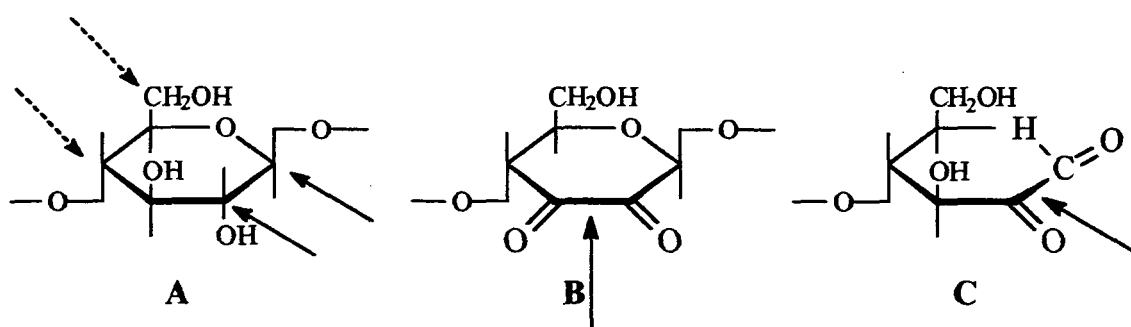


FIGURA 19. SÍTIOS DE ATAQUE ELETROFÍLICO (A) E NUCLEOFÍLICO (B E C) NA MOLÉCULA DE CELULOSE (Costa *et al.*, 1999).

1.7.3 BRANQUEAMENTO COM OXIGÊNIO (O):

A utilização do oxigênio no branqueamento de polpa kraft, juntamente com ozônio e peróxido de hidrogênio, tem crescido rapidamente e vem dominando a maior parte das plantas de branqueamento (Colodette *et al.*, 1996, 1999a). O oxigênio tem sido cada vez mais empregado devido ao baixo custo e eficiência tanto nos processos

ECF como nos TCF, assim como o branqueamento com peróxido pressurizado com oxigênio (PO) e/ou ozônio (Z) (Mielisch *et al.*, 1995).

A química da deslignificação com oxigênio é influenciada pela complexidade da estrutura da lignina e pelas diferentes espécies de oxigênio formadas nas reações de deslignificação e branqueamento. Importantes reações com a lignina são iniciadas quando o grupo hidroxila do radical fenólico da lignina reage com o álcali para formar o íon fenolato (Shackford *et al.*, 1999).

As espécies reativas geradas através do oxigênio incluem: o ânion peróxido de hidrogênio (HO_2^-), radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e radical hidroxila (HO^{\cdot}) e seu ânion ($\text{O}^{\cdot-}$). Essas espécies reativas, em meio alcalino, reagem com os anéis aromáticos fenólicos ou com as cadeias propanóides de ligninas residuais, formando ácidos dicarboxílicos como aqueles exemplificados na Figura 20 (Sjöström, 1993).

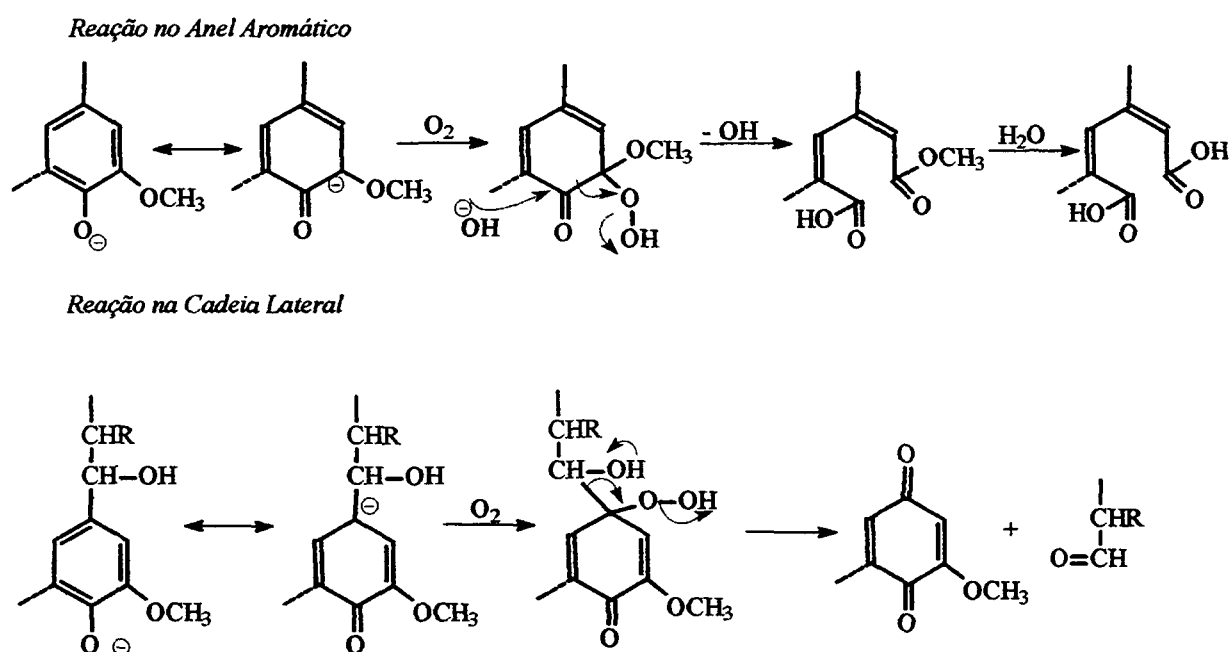


FIGURA 20. REAÇÕES PASSÍVEIS DE OCORRER DURANTE A REAÇÃO DE SUBESTRUTURAS DA LIGNINA RESIDUAL COM OXIGÊNIO (Sjöström, 1993).

A deslignificação com oxigênio é, dentre as tecnologias de branqueamento, a mais eficiente na redução de cargas poluentes e consumo de reagentes químicos, já que seu efluente pode ser retornado ao sistema de recuperação da fábrica juntamente com o licor negro (Silva *et al.*, 1998a).

1.7.4 BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (P):

O emprego do peróxido de hidrogênio em branqueamento de polpas tem se expandido rapidamente nos últimos anos e, ao lado do oxigênio e o ozônio, formam uma combinação ideal para o branqueamento TCF de polpas kraft (Colodette *et al.*, 1996). O peróxido de hidrogênio também é facilmente adaptado aos processos ECF, principalmente naquelas etapas em que se usa a extração alcalina, e em plantas com insuficiente capacidade instalada para geração de dióxido de cloro.

Atualmente, desenvolvem-se tecnologias de branqueamento com peróxido pressurizado em combinação com oxigênio, constituindo-se numa única etapa e possibilitando, assim, um novo enfoque ao branqueamento de polpas kraft (Colodette *et al.*, 1996).

As reações envolvidas no processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio são bastante complexas e seus mecanismos não estão totalmente elucidados. A maior eficiência é observada quando a reação é conduzida em meio básico. Nesse caso, as espécies reativas são as mesmas encontradas para o branqueamento com oxigênio, porém, em diferentes proporções (Figura 21) (Sjöström, 1993).

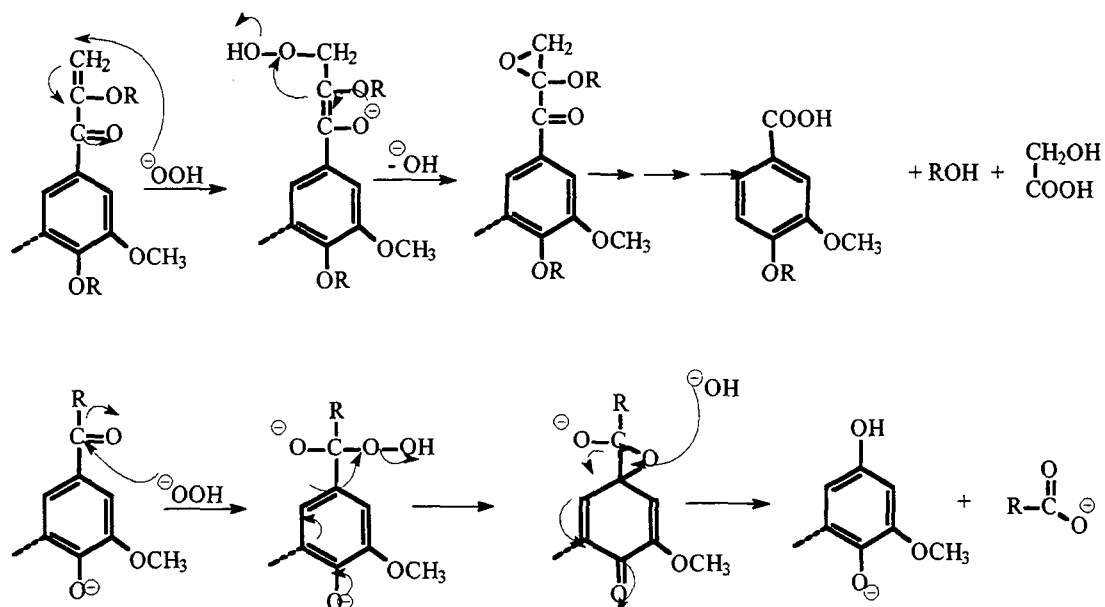


FIGURA 21. REAÇÕES PASSÍVEIS DE OCORRER DURANTE A REAÇÃO DE SUBESTRUTURAS DA LIGNINA RESIDUAL COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (Sjöström, 1993).

1.7.5 BRANQUEAMENTO COM OZÔNIO (Z):

O ozônio reage facilmente com quase todos os compostos orgânicos, incluindo aqueles presentes em materiais lignocelulósicos. Sua molécula existe como um híbrido de ressonância e é formada por quatro estruturas mesoméricas (Wörster, *et al.*, 1999). Dentre os reagentes de branqueamento conhecidos, o ozônio destaca-se por ser um forte e eficiente oxidante, sendo o seu uso proposto para seqüências ECF e TCF. Além de reduzir a necessidade de cloro ativo e/ou peróxido de hidrogênio, o ozônio também melhora a qualidade do efluente gerado (Pereira *et al.*, 2000).

O uso do ozônio em seqüências de branqueamento livre de cloro (elementar ou total) está crescendo rapidamente nos últimos anos, devido, principalmente, ao aproveitamento da capacidade já instalada nas unidades geradoras de dióxido de cloro, que podem ser adaptadas à geração de ozônio, bem como à necessidade de se reduzir os níveis de AOX nos efluentes da planta de branqueamento (Silva *et al.*, 1998 b).

Como um substituto à altura para resolver o problema dos organoclorados, o ozônio adapta-se bem ao processo sem necessariamente aumentar seu custo operacional (Rothenberg *et al.*, 1975; Colodette *et al.*, 1996, 1999b). Da mesma forma, uma comparação entre ozônio e oxigênio mostra uma ampla vantagem para o primeiro, uma vez que o ozônio é mais seletivo e promove uma menor degradação de carboidratos (Lachenal, 1990).

Finalmente, os mecanismos de degradação de ligninas com ozônio ainda não são totalmente esclarecidos, embora os princípios fundamentais já estejam bastante elucidados por intermédios de reações com compostos modelo e, dessa forma, estendidos aos estudos de ligninas residuais presentes em polpas (Figura 22) (Kaneko *et al.*, 1981; Gierer, 1982; Lachenal, 1990, Perissotto *et al.*, 2000b).

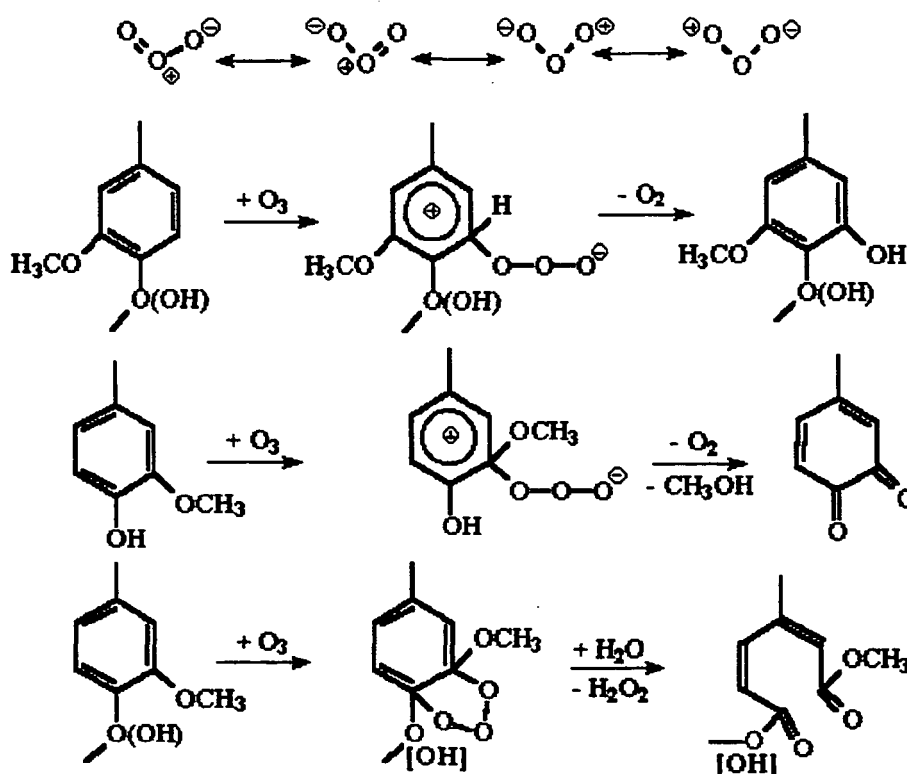


FIGURA 22. ESTRUTURA RESSONANTE DA MOLÉCULA DE OZÔNIO (A) E REAÇÕES DE SUB-ESTRUTURAS DA LIGNINA COM O OZÔNIO (B) (Sjöström, 1993).

2 OBJETIVOS

Investigar o efeito cumulativo de uma seqüência de branqueamento TCF (O-Q-OP-ZQ-PO) sobre as propriedades químicas e estruturais de polpas kraft comerciais, através dos seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a composição químicas das polpas obtidas em cada etapa do processo de branqueamento, particularmente com vistas ao conteúdo de carboidratos, lignina, extrativos e ácidos hexenurônicos;
- Avaliar a evolução do grau de polimerização da celulose ao longo das etapas seqüenciais de branqueamento e verificar sua correlação com variações na viscosidade das polpas;
- Investigar a ocorrência de alterações na organização supramolecular da celulose, durante o processo de branqueamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As polpas celulósicas em estudo foram cedidas pelas indústrias Klabin Fabricante de Papel e Celulose Ltda., Telêmaco Borba – Paraná – Brasil, polpas estas compostas de 80% fibras curtas (*Eucalyptus grandis*) e 20% fibras longas (*Pinus taeda*). Estas polpas foram coletadas diretamente da linha de produção industrial nos meses de novembro e dezembro de 1998, data que marcou o início da implementação da sequência de branqueamento TCF na unidade fabril (condições de *start-up*).

O processo de polpação foi conduzido em Digestor Esco, com capacidade de 500 ton/h, cuja produção média foi de 350 ton/h. As condições de polpação kraft utilizadas no processo foram: temperatura máxima de 178°C, tempo na temperatura máxima de 1 (uma) h, álcali ativo em 105 g/L, álcali aplicado em torno de 21% e sulfidez de 34%. Nestas condições, o rendimento de polpação ficou em torno de 54%, conforme as informações do fabricante.

3.1 CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO AO LONGO DA SEQUÊNCIA EM ESTUDO:

As condições de branqueamento TCF das polpas kraft utilizadas neste estudo estão dispostas na Tabela 4.

TABELA 4: CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO.

Condições de Branqueamento	Estágio O	Estágio Q	Estágio (OP)	Estágio (ZQ)	Estágio (PO)
Consistência (%)	10,5	10	11	11	11
Temperatura (°C)	110	70	110	50	110
Tempo (min)	45	45	45	45	120
O ₂ (Kg/ton)	20	-	12	-	4
H ₂ O ₂ (Kg/ton)	-	-	8	-	25-40
O ₃ (Kg/ton)	-	-	-	3,7	-
Quelante (Kg/ton)	-	3	-	2	-
NaOH (Kg/ton)	30	-	-	-	15
MgSO ₄ (Kg/ton)	2	-	-	-	-
pH	alcalino	ácido (6,0)	alcalino	ácido (6,0)	alcalino

As polpas celulósicas parcial ou totalmente branqueadas foram obtidas de uma linha de produção comercial conforme a Figura 23.

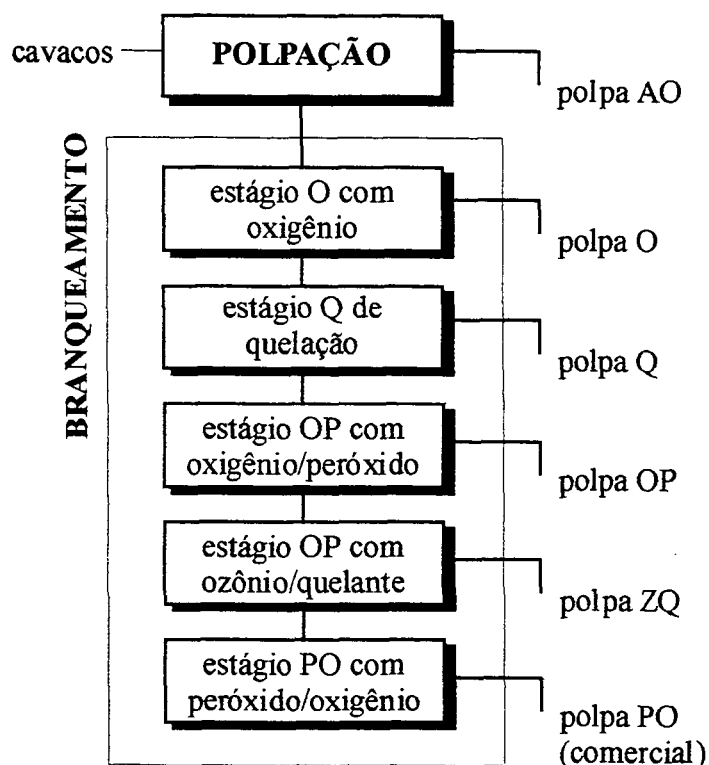


FIGURA 23. ESQUEMA DE GERAÇÃO DAS POLPAS INVESTIGADAS NESTE PROJETO.

Após cada estágio de branqueamento, houve uma etapa de lavagem da polpa, na qual parte do resíduo gerado (fragmentos de lignina, lignina dissolvida) foi removido. O rendimento total do processo de branqueamento foi de 94% (m/m), sendo que cada estágio correspondeu a uma perda de processo de 1%, exceto o estágio ZQ, cujas perdas chegaram a 2%.

3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE EXTRAÍVEIS:

A determinação dos extrativos foi conduzida em aparelho Soxhlet, mediante

extrações sucessivas com três solventes em ordem crescente de polaridade: éter de petróleo, acetona e metanol aquoso a 70% (v/v), segundo Puls (1993). No aparelho extrator, uma amostra de polpa, com massa e teor de umidade conhecidos, foi devidamente acondicionada em cartucho de papel previamente pesado e com teor de umidade também determinado. Cada solvente foi, então, percolado por um período de 2 horas de extração. Depois de extraída, a amostra foi seca em estufa à 105°C. O teor de extrativos foi determinado gravimetricamente após permanência em dessecador contra pentóxido de fósforo (P_2O_5) e expresso em relação à massa seca de polpa não extraída. O desvio padrão relativo, característico das etapas de extração em Soxhlet, foi correspondente a aproximadamente 5%.

3.3 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO *KAPPA*, ALVURA E VISCOSIDADE DA POLPA:

As análises de número *kappa*, alvura e viscosidade da polpa foram efetuadas de acordo com os procedimentos da "Technical Association of the Pulp and Paper Industry" (TAPPI), discriminados a seguir.

O número *kappa* determina estruturas presentes na polpa que possam ser oxidadas por permanganato de potássio ($KMnO_4$). Esta determinação seguiu a norma TAPPI T236, cujo procedimento foi feito por titulação indireta do permanganato não reagido, utilizando uma solução padronizada de tiosulfato de sódio.

Alvura é o termo usado para descrever a "brancura" de polpas e/ou papéis, em uma escala de 0% (preto absoluto) a 100% (branco total). O padrão de referência superior, denominado de branco total, foi determinado por reflectância de luz azul (457 nm) em relação a uma amostra analítica de óxido de magnésio (MgO), de acordo com o método TAPPI T525 om 86.

A viscosidade de polpa foi determinada de acordo com os métodos TAPPI

T254 e T230 através da dissolução da polpa pré-deslignificada em etilenodiamina cúprica (solvente reativo), de modo a tornar a polpa suscetível às medidas de escoamento. Altos valores de viscosidade indicam, geralmente, altos graus de polimerização da celulose o que, usualmente, caracteriza polpas e papéis mais resistentes. No que diz respeito a este estudo, uma diminuição na viscosidade da polpa é esperada em decorrência das operações de branqueamento, o que, em certa extensão, servirá com um importante parâmetro de controle do processo.

3.4 DETERMINAÇÃO DA LIGNINA DE KLASON:

A lignina foi determinada por método gravimétrico. A amostra foi submetida a uma pré-hidrólise com H_2SO_4 72% a uma temperatura de 20°C , por um período de 1 (uma) hora e agitação constante. Após este tempo, diluiu-se o ácido até atingir uma concentração de 3% e a solução foi levada à autoclave a 120°C por um período de 1 (uma) hora para que a hidrólise se completasse. Ao término do tempo na autoclave, a amostra foi filtrada ainda a quente em cadinho de Gooch previamente pesado. O resíduo foi lavado com água quente, seco em estufa a 105°C por 2 horas e pesado após esfriar em dessecador. O filtrado teve seu volume aferido em balão volumétrico de 100mL, sobre o qual foi feita a análise cromatográfica afim de se determinar a quantidade de açúcar formado na hidrólise (Ona *et al.*, 1995). De um modo geral, o desvio padrão relativo obtido nestas análises foi de aproximadamente 2%.

3.5 DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA - CLAE:

As análises de CLAE foram obtidas com um sistema Shimadzu, modelo LC10AD, provido de amostrador automático SIL10A e detector modelo RID10A para

índice de refração. As análises dos solúveis em água e dos hidrolisados de Klason foram realizadas a 65°C em uma coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad), com fase móvel H₂SO₄ 8 mM a uma vazão de 0,6 mL/min.

Os açúcares foram quantificados por padronização externa, com base em curvas de calibração construídas para cada componente monitorado, levando-se em conta seus respectivos fatores de hidrólise e de decomposição ácida, de acordo com as equações 1, 2 e 3,

$$Celulose = \frac{EqGlc(mg/mL) * 100 * 0,9 * 1,055}{M.P.S(mg)} * 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$EqGlc = [Celobiose(mg/mL) * 1,0526] + [Glc] \quad \text{Equação 2}$$

$$HemiceluloseTotal = \frac{[Xyl](mg/mL) * 100 * 0,88 * 1,155}{M.P.S.(mg)} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde [Glc] é a concentração de glucose; EqGlc representam os equivalentes de glucose, cujo cálculo considera o fator de correção mássica entre glucose e celobiose (1,0526); M.P.S. é a massa de polpa seca; [Xyl] é a concentração de todos os açúcares presentes no hidrolisado, exceto a glucose; 1,055 e 1,155 são os fatores de correção proporcionais à decomposição ácida para pentoses e hexoses, respectivamente; e 0,9 e 0,88 são os fatores de hidrólise decorrentes da incorporação de uma molécula de água durante o processo hidrolítico de glucanas (hexosanas) e hemiceluloses (pentosanas), respectivamente.

Os tempos de retenção obtidos para a celobiose (7,45 min.), glucose (9,20 min), xilose (9,85 min), arabinose (10,65 min) e ácido acético (14,95 min), conforme demonstra a Figura 24 (Ramos, 1992).

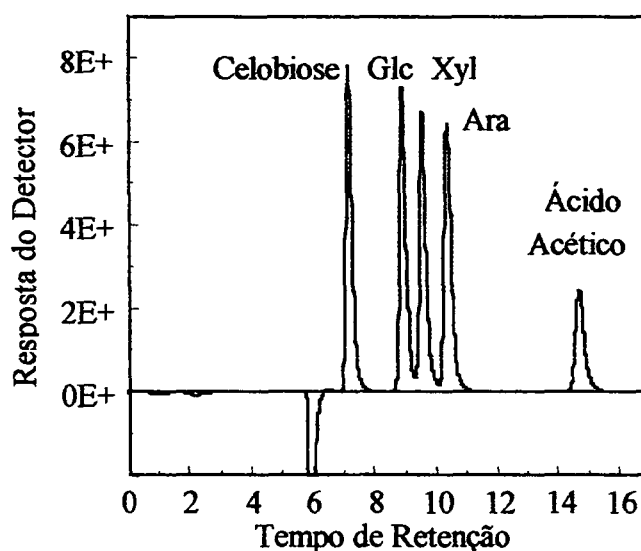


FIGURA 24. CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DE CARBOIDRATOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS PRESENTES NOS HIDROLISADOS DAS AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA (RAMOS, 1992).

3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDOS HEXENURÔNICOS PRESENTES EM POLPAS CELULÓSICAS

Ácidos hexenurônicos foram medidos pelo método descrito por Jiang *et al.* (1998) nos hidrolisados ácidos das polpas total ou parcialmente branqueadas. A hidrólise foi realizada em autoclave a 90°C com ácido sulfúrico diluído a pH 0,75 por 180 min, sendo que a consistência da polpa no processo hidrolítico foi de 1% (m/v). Ao final do período de reação, o frasco foi resfriado abruptamente com água fria e o hidrolizado coletado após filtração em papel de filtro simples.

As análises de CLAE foram obtidas em um sistema cromatográfico Shimadzu, modelo SCL10A, provido de injeção manual e detecção por espectrometria no ultravioleta (Shimadzu, modelo SPD-10A) a um comprimento de onda de 254 nm. As análises dos hidrolisados foram realizadas a 60°C em uma coluna Shimpack SCR-102H, com fase móvel H₂SO₄ 5 mM a uma vazão de 1,5 mL/min (Jiang *et al.* 1998). A

análise quantitativa foi realizada por padronização externa utilizando concentrações crescentes de ácido 2-furóico, que corresponde ao produto de hidrólise ácida dos ácidos hexenurônicos presentes na polpa (Figura 25). Para este fim, o monitoramento do eluato da coluna foi efetuado por espectrometria no ultravioleta, no comprimento de onda máximo de absorção deste analito (250 nm). O desvio padrão relativo de todo o processo de determinação de HexA foi de aproximadamente 4%.

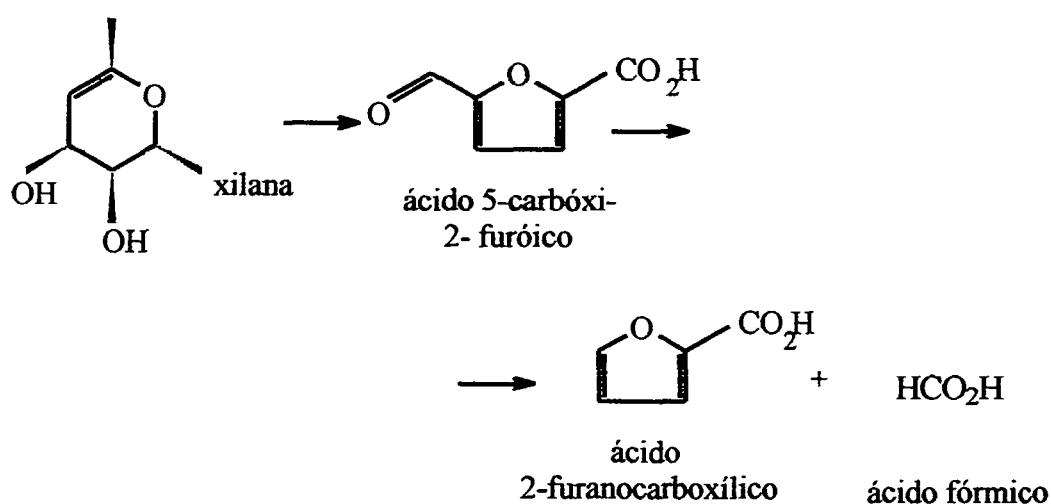


FIGURA 25. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO 2-FURÓICO (Costa *et al.*, 1999).

3.7 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DA CELULOSE VIA REAÇÃO DE CARBAMILAÇÃO:

O objetivo da reação de carbamilação (Figura 26) foi o de derivatizar a celulose para posterior cromatografia de permeação em gel (CPG). A polpa de celulose (50 mg), seca em dessecador a vácuo contra P_2O_5 , foi suspensa em piridina (4 mL) e então reagida com isocianato de fenila (0,5 mL) em tubos reacionais fechados, por um período de 48 horas, em um bloco de aquecimento a 80°C , com agitação ocasional. Após este período, a mistura resultante foi precipitada em metanol/água (80:20). O precipitado foi lavado três vezes com a solução metanol/água, seco em

dessecador a vácuo contra P_2O_5 e acondicionado em tubos fechados, reservados para posterior análise por cromatografia de permeação em gel (CPG), análise elementar (CHN) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) (Schroeder *et al.*, 1979; Kossler *et al.*, 1981; Ramos *et al.*, 1993).

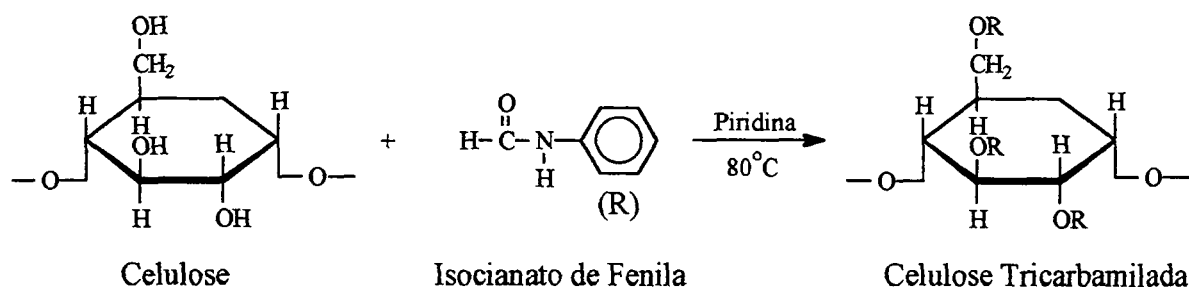


FIGURA 26. REAÇÃO DE CARBAMILAÇÃO; CELULOSE + ISOCIANATO DE FENILA EM PIRIDINA.

Nos casos em que a polpa apresentou teor de lignina considerável (polpa AO), a reação de carbamilação foi precedida por uma etapa de pré-branqueamento com clorito de sódio em meio ácido, conforme o procedimento descrito como TAPPI Useful Method 249.

3.8 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN) E IVTF DAS POLPAS E POLÍMEROS GERADOS POR CARBAMILAÇÃO:

Para análise qualitativa por IVTF, foram preparadas pastilhas em KBr com concentração em torno de 1 a 2% das polpas e dos polímeros gerados por carbamilação. As análises de IVTF foram realizadas em equipamento BOMEM MB100, interfaceado com um PC 486 sob ambiente DOS. Os espectros foram gravados de 4000 a 400cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} . Para cada espectro foram coletados 32 interferogramas antes da aplicação da transformada de Fourier.

As amostras das polpas tricarbamiladas foram também analisadas em

Analizador Perkin-Elmer modelo 240C do Laboratório Analítico LACTEC (Curitiba, PR).

3.9 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X:

O preparo da amostra foi realizado a partir de uma suspensão de fibras em água, a qual foi filtrada de modo a se formar um disco de fibras superpostas de superfície a mais regular e homogênea possível. A amostra assim preparada foi seca em dessecador sob vácuo e P_2O_5 como agente secante e posteriormente transferida para uma placa de vidro com auxílio de cola de silício (graxa de vácuo). Uma leve prensagem, mediante superposição com outra placa de vidro, garantiu uma maior homogeneidade superficial para aquisição dos difratogramas.

Os difratogramas de raios-X das polpas foram obtidos em um equipamento Rigaku, no laboratório de Difractometria de Raios-X do Departamento de Física da UFPR, utilizando um gerador de voltagem de 40 kV e uma corrente de 20 mA. A fonte de radiação utilizada foi a linha alfa do cobalto ($CoK\alpha = 0,179$ nm com filtro de Ni).

O índice de cristalinidade da celulose foi determinado de acordo com o método empírico de Segal *et al.* (1959), conforme a Equação 4,

$$CrI (\%) = [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

onde CrI é o índice de cristalinidade, I_{002} é a intensidade máxima do pico no plano (002) (plano de maior orientação molecular ou cristalinidade) e I_{am} é a intensidade de difração no ângulo de Bragg $2\theta = 18^\circ$, correspondente à contribuição devida à região amorfa.

3.10 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA POR PERMEACÃO EM GEL DOS POLÍMEROS CARBAMILADOS:

As amostras de celulose percarbamiladas foram analisadas em cromatógrafo Shimadzu LC10AD, provido de detecção por absorção no ultravioleta (Shimadzu SPD-10A), a um comprimento de onda de 254 nm. A análise cromatográfica foi realizada a 45°C em quatro colunas TSK Gel (7.8 x 300 mm) em série, cujos limites de exclusão corresponderam a 4×10^7 , 10^5 , 10^4 e 10^3 u., respectivamente. Foi utilizado como fase móvel o tetraidrofurano (THF), a uma vazão de 1,0 mL/min e o volume de injeção foi correspondente a 20 μ L. Os resultados foram tratados por software específico de CPG para aquisição e tratamento de dados, sendo que a curva de calibração foi efetuada sobre a análise de padrões monodispersos de poliestireno de massa molecular entre 2500 e 8420000 u., respectivamente (Tabela 5). A partir dos respectivos volumes de retenção apresentados pelos padrões, foi possível traçar uma curva padrão (Figura 27) cuja expressão matemática está apresentada na Equação 5. O fator de dispersão desta curva, em ajuste polinomial, foi de apenas 0,0306 (correspondente portanto a um erro de 3,06%).

$$\log M = -0,00028708 x^3 + 0,01579371 x^2 - 0,4885546 x + 8,59838088 \quad \text{Equação 5}$$

O cálculo da massa molecular da celulose per-carbamilada foi procedido pelo método de calibração universal, conforme com a equação proposta por Ramos *et al.* (1993) (Equação 6).

$$\ln M_c = \frac{(1 + \alpha_p) \ln M_p + \ln(K_p / K_c)}{1 + \alpha_c} \quad \text{Equação 6}$$

TABELA 5: PADRÕES DE POLIESTIRENO UTILIZADOS NA CURVA DE CALIBRAÇÃO SOBRE A QUAL FOI DETERMINADO O DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DAS POLPAS CELULÓSICAS.

Amostra	Massa Molecular (u.)	Volume de retenção (mL)
Poliestireno	8420000	21,31
Poliestireno	5480000	21,42
Poliestireno	3840000	21,74
Poliestireno	1800000	22,58
Poliestireno	1300000	23,35
Poliestireno	900000	23,60
Poliestireno	791000	23,86
Poliestireno	600000	24,26
Poliestireno	400000	24,69
Poliestireno	220000	25,48
Poliestireno	184000	25,98
Poliestireno	110000	26,58
Poliestireno	98900	26,84
Poliestireno	43000	28,30
Poliestireno	17300	30,10
Poliestireno	10300	31,33
Poliestireno	5000	32,50
Poliestireno	2500	34,36
Tolueno	92	40,17

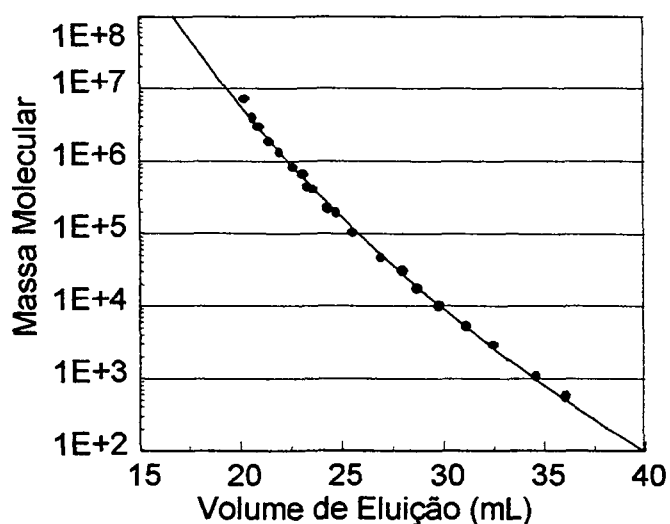


FIGURA 27. CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NA ANÁLISE DE GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DAS POLPAS.

Nesse cálculo, foram utilizados os valores das constantes de Mark-Houwink propostos por Valtasaari e Saarela (1975), que correspondem a $\alpha = 0,92$ e $k =$

$2,01 \times 10^{-5}$ para a celulose per-carbamilada e $\alpha = 0,74$ e $k = 1,18 \times 10^{-4}$ para o poliestireno, ambos em THF. Assim, baseados na curva de calibração dos padrões de poliestireno, foi possível calcular o número molecular médio (ou média aritmética das massas moleculares, MM_N) e a massa molecular média (ou média ponderada das massas moleculares, MM_M) da celulose per-carbamilada, sendo que o grau de polimerização (GP) foi determinado pela relação de $GP = MM/519$, onde o denominador corresponde à massa molecular de uma unidade de anidroglicose per-carbamilada. Por fim, a razão MM_M/MM_N foi utilizada como medida da polidispersidade da polpa, que representa o desvio padrão da distribuição em torno de seu ponto central.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seqüências de branqueamento totalmente livres de cloro, por apresentarem menor custo ambiental e boas perspectivas de reciclagem de efluentes industriais, vêm sendo consideradas como alternativas tecnicamente viáveis à evolução do processo de branqueamento de polpas químicas (Dahllöf e Leite, 1996). Porém, o conhecimento da química que descreve este processo ainda é insipiente e a geração de dados neste sentido é de fundamental importância para a otimização do processo.

Para investigar o efeito da seqüência de branqueamento em questão sobre a química dos principais constituintes da madeira, polpas celulósicas parcialmente branqueadas foram obtidas de uma linha de produção industrial conforme a Figura 23. No entanto, a data de coleta destes materiais correspondeu ao início da implementação do processo na unidade fabril (Klabin, Telêmaco Borba, PR), o que implica em dizer que alguns dos dados aqui apresentados (e.g., alvura e viscosidade das polpas) não necessariamente representam a realidade do produto comercializado pela empresa quando da data de defesa dessa dissertação.

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA:

Amostras de polpas com 92% de massa seca em média, obtidas a cada estágio sequencial do processo de branqueamento em estudo, foram inicialmente caracterizadas em seus conteúdos de lignina, conforme o método clássico de determinação da lignina de Klason. A polpa kraft não branqueada (AO) apresentou 3,6% de lignina, enquanto que as polpas parcial ou totalmente branqueadas, denominadas de O, Q, OP, ZQ e PO, apresentaram conteúdos de lignina de 1,8, 1,9, 1,5, 1,1, e 0,7%, respectivamente (Tabela 6). De acordo com Yokota *et al.* (1995), polpas kraft de madeira mole (*Picea albis*) apresentam valores de lignina residual em torno de 4,8%, enquanto que, para polpas de madeira dura (*Populus tremuloides*), estes valores correspondem a apenas 3,0%. Como

a polpa kraft utilizada neste trabalho foi decorrente do cozimento de uma mistura de madeiras mole (20%) e dura (80%), o teor observado de lignina residual (3,6%) é compatível com os dados encontrados na literatura (Biermann, 1996).

A análise comparativa dos dados das Tabelas 6 e 7 demonstrou a existência de uma correlação positiva entre a lignina de Klason e o número *kappa* das polpas, a um nível de confiança de 95% (Figura 28), de acordo com a regressão linear descrita na Equação 4. Por outro lado, os valores de alvura diminuíram exponencialmente em relação à lignina de Klason (Tabela 6) e ao número *kappa* (Figura 29, Tabela 7), de acordo com as Equações 5 e 6, respectivamente.

$$y = 6,2576 \cdot x - 2,0838 \quad (R^2 = 0,9621) \quad \text{Equação 4}$$

$$y = 65,524 \cdot x^{-0,8364} \quad (R^2 = 0,9333) \quad \text{Equação 5}$$

$$y = 160,11 \cdot x^{-0,6391} \quad (R^2 = 0,9823) \quad \text{Equação 6}$$

TABELA 6. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS KRAFT, ANTES E APÓS CADA ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO.

Estágios de branqueamento	Composição (%)				
	Glucana	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas
Polpa kraft (AO)	80,4	11,1	3,6	8,0	1,0
Estágio O	87,3	12,2	1,8	1,2	1,0
Estágio Q	85,4	12,3	1,9	1,0	1,0
Estágio OP	84,0	11,3	1,5	1,9	0,8
Estágio ZQ	85,3	12,2	1,1	2,0	0,8
Estágio PO	87,5	11,8	0,7	1,4	0,7

TABELA 7. NÚMERO KAPPA, ALVURA E TEOR DE ÁCIDOS HEXENURÔNICOS (HexA) DAS POLPAS KRAFT, ANTES E APÓS CADA ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO.

Estágios de branqueamento	Número <i>kappa</i>	Alvura (%)	HexA (mmol/kg de polpa)
Polpa kraft (AO)	20,0	22,9	19,7
Estágio O	11,6	32,9	17,0
Estágio Q	9,0	38,8	16,4
Estágio OP	6,3	55,7	16,9
Estágio ZQ	4,2	64,2	10,9
Estágio PO	2,6	82,3	8,6

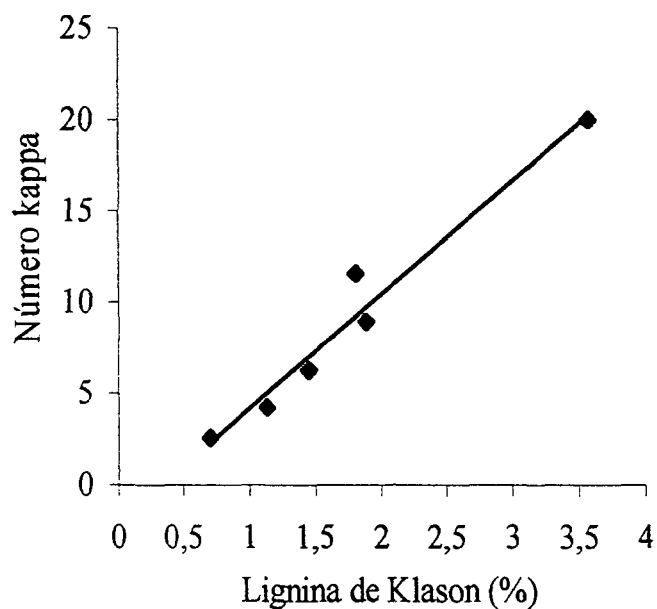


FIGURA 28. CORRELAÇÃO OBSERVADA ENTRE NÚMERO *KAPPA* E O CONTEÚDO DE LIGNINA DE KLASON DAS POLPAS CELULÓSICAS, ANTES (AO) E APÓS CADA ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO.

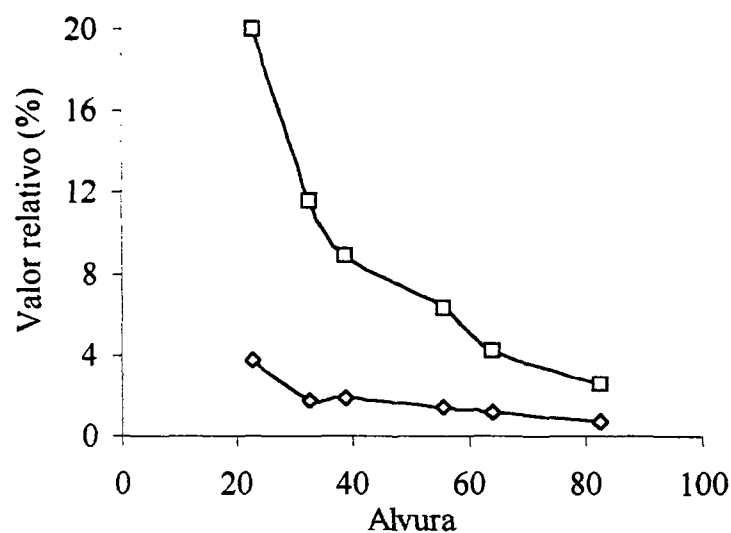


FIGURA 29. VARIAÇÕES DA LIGNINA DE KLASON (◇) E DO NÚMERO *KAPPA* (□) DAS POLPAS EM RELAÇÃO À ALVURA ATINGIDA APÓS CADA ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO.

Segundo Salvador *et al.* (2000), estágio O (oxigênio) causa queda no número kappa de 33 a 35% em polpas de pinus e de 40 a 44% em polpas de eucalipto. Em nosso estudo, essa redução foi de 42% em relação à polpa não branqueada (polpa AO), apesar da polpa possuir 80% de fibras curtas em sua constituição. Esta diferença foi atribuída ao fato da temperatura no estágio O ter sido superior àquela utilizada neste estudo preliminar, assim como a carga alcalina e a pressão de operação do reator.

A correlação entre lignina de Klason (Tabela 6) e número *kappa* (Tabela 7) é de interpretação experimental interessante. Sabe-se que outros componentes da polpa, tais como polifenóis, resinas, pectinas e complexos lignina-carboidrato, podem ser parcialmente detectados como lignina de Klason por serem insolúveis em ácido sulfúrico diluído. Esta é a razão pela qual pequenas quantidades de lignina de Klason ainda são observadas em polpas com valores de alvura relativamente elevados. Queiroz (2001) sugeriu que extratos característicos de madeiras duras, como o de aroeira-preta (*Astronium urundeuva*), podem influenciar a determinação da lignina de Klason por precipitarem em meio ácido durante o procedimento experimental. Por outro lado, a determinação do número *kappa* em polpas celulósicas representa a quantificação de subestruturas (auto)oxidáveis que comprometem a alvura e, por conseguinte, o valor comercial das polpas (Dence e Reeve, 1996). Portanto, nossos resultados indicam que estruturas reativas das polpas O, Q, OP, PO e ZQ, responsáveis por sua coloração e/ou tendência à reversão de alvura, estão aparentemente associadas com alguns de seus constituintes macromoleculares insolúveis em ácido de natureza não lignínica (dentre eles, extraíveis polifenólicos e hemiceluloses contendo ácidos hexenurônicos), cuja remoção gradativa (mas não efetiva) pelos agentes de branqueamento possibilitam a correlação linear apresentada na Figura 28.

Devido à influência que eventuais extrativos podem acarretar na qualidade da polpa, extrações sequenciais com solventes de polaridade crescente (Puls, 1993) foram efetuadas para permitir a identificação de famílias de compostos orgânicos que

pudessem estar, ao menos quantitativamente, relacionadas com algumas das propriedades das polpas. De fato, o teor de extrativos determinado em polpas kraft de *E. grandis* depende da polaridade do solvente utilizado (Ferreira *et al.*, 2000). Sob extração com DCM, os extrativos da polpa corresponderam a 0,15%, enquanto que o uso de tolueno:etanol (2:1, v/v) forneceu valores superiores da ordem de 2,5%.

Segundo Costa *et al.* (1998), a presença de extrativos dificulta o acesso dos reativos de cozimento, já que estes estão situados, principalmente, nas células parenquimáticas. De acordo com esses mesmos autores, a fração fina da polpa concentra dois terços dos extraíveis insaponificáveis (esteróides, fenóis e hidrocarbonetos de cadeia longa), que podem permanecer na polpa marrom como material residual e assim passar para as etapas de branqueamento, ocasionando problemas na qualidade do produto acabado. Solventes orgânicos de baixa polaridade, como éter de petróleo e diclorometano (DCM), são capazes de extrair a maior parte destes materiais, sendo que este último é o solvente recomendado pela norma TAPPI. Porém, outros componentes podem prevalecer na polpa por possuírem maior polaridade e, para estes, genericamente presentes em baixos teores, a utilização de solventes de extração como a acetona e o etanol pode ser mais apropriada.

Os resultados das extrações de cada polpa oriunda da sequência TCF em estudo encontram-se na Tabela 8 e na Figura 30 (Puls, 1993). Foi observado que, no decorrer do processo de branqueamento, houve um decréscimo significativo no teor de extrativos presente nas polpas, e que a fração extraída com éter de petróleo foi a única que se manteve relativamente constante em todos os casos. A estratégia de branqueamento utilizada apresentou maior eficiência sobre os extrativos solúveis em acetona e metanol aquoso, particularmente ao longo dos três primeiros estágios da sequência (O, Q e OP), que reduziram o teor de extrativos totais de 9,93 para 3,51% em relação à massa seca de polpa submetida à extração. No entanto, os estágios ZQ e PO não surtiram o mesmo efeito sobre o teor de extrativos totais, resultando em uma

polpa branqueada com 3% de extrativos em relação à massa seca.

TABELA 8. TEOR DE EXTRATIVOS (%) PRESENTES NAS POLPAS CELULÓSICAS, DISCRIMINADOS POR TIPO DE SOLVENTE UTILIZADO.

Estágio	Éter de Petróleo	Acetona	MeOH (70%)	TOTAL
Polpa kraft (AO)	0,69	1,60	7,64	9,93
O	0,49	0,86	7,43	8,78
Q	0,61	1,15	3,85	5,61
OP	0,53	0,28	2,70	3,51
ZQ	0,27	0,16	2,29	2,72
PO	0,33	0,17	2,53	3,03

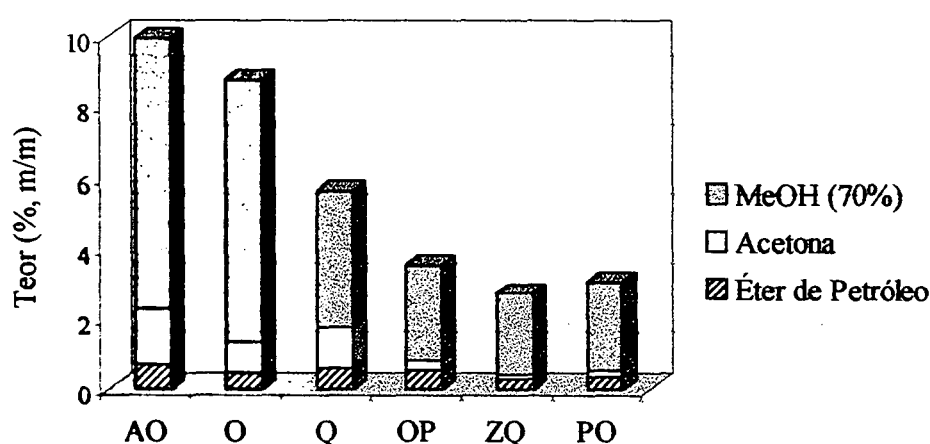


FIGURA 30. RENDIMENTO DAS EXTRAÇÕES DAS POLPAS EM CADA UM DOS SOLVENTES DE EXTRAÇÃO.

Os dados da Tabela 8 também evidenciaram que cerca de 84% dos extraíveis totais presentes nas polpas ZQ e PO correspondem a substâncias relativamente polares, solúveis em metanol aquoso. No entanto, é provável que estes extraíveis residuais decorram da ação dos respectivos agentes de branqueamento sobre a lignocelulose, gerando subestruturas de baixa massa molecular que não foram eficientemente removidas nas etapas de extração alcalina. Essa hipótese já foi aventada por outros autores (Perissotto *et al.*, 2000a), cujos ensaios preliminares demonstraram a presença de ácidos aromáticos e carboidratos hidrossolúveis nos extraíveis isolados de polpas kraft de *E. grandis*.

Na Figura 29, observa-se que a alvura da polpa variou, ao longo da

seqüência, de acordo com as variações do nº *kappa* e da lignina de Klason. Entretanto, o teor de extraíveis totais, conforme as Tabelas 6 e 8, não apresentou qualquer correlação aparente com a evolução das propriedades da polpa, tais como a alvura e o nº *kappa*.

A ocorrência de extrativos em polpas kraft branqueadas já foi detectada por outros autores (Pereira, 1995; Costa, 1996; Costa e Colodette, 1999; Perissotto *et al.*, 2000a) e a reatividade destes contra os agentes clássicos de branqueamento foi recentemente determinada (Perissotto *et al.*, 2000b). De um modo geral, extrativos polifenólicos de eucalipto apresentaram alta resistência ao tratamento oxidativo com dióxido de cloro, oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio, sendo que esse último foi o único a acarretar algum efeito degradativo mensurável.

Embora não tenha sido devidamente quantificado neste estudo, foi demonstrado que os extrativos isolados em metanol aquoso apresentam um teor considerável de carboidratos, quer na forma de mono e oligossacarídeos, quer em associação agliconas. Estes carboidratos, além de outros compostos de baixa massa molar (fenóis e ácidos aromáticos), devem ter sido liberados por ação hidrolítica durante as etapas anteriores de branqueamento. Esta presença de ácidos aromáticos e carboidratos hidrossolúveis em polpas kraft de *E. grandis* foi recentemente demonstrada por outros autores (Perissotto *et al.*, 2000a).

O conteúdo em carboidratos das polpas AO, O, Q, OP, ZQ e PO foi caracterizado por CLAE dos hidrolisados ácidos de Klason (Tabela 6). Baseando-se nessas informações, observou-se que a hemicelulose da polpa AO permaneceu relativamente inalterada ao longo da seqüência de branqueamento e que o processo foi seletivo para a remoção da lignina. Porém, a coluna cromatográfica utilizada nesse estudo não apresentou resolução entre xilose, manose e galactose, que forneceram o mesmo tempo de retenção e praticamente o mesmo fator de resposta quando analisadas isoladamente. Portanto, para contornar esta limitação, o pico de xilose foi usado para expressar o total de açúcares liberados das hemiceluloses por hidrólise ácida.

A determinação cromatográfica de ácidos hexenurônicos (HexA) foi realizada no produto de hidrólise ácida de cada polpa oriunda do processo de branqueamento, com o intuito de antecipar a susceptibilidade das mesmas aos processos de reversão de alvura (Silva *et al.*, 1998a). Estas estruturas são responsáveis pela iniciação de processos foto-oxidativos na polpa e têm a propriedade de complexar metais de transição, o que, inevitavelmente, compromete a alvura e, por conseguinte, o valor comercial da polpa. Sabe-se que os HexA têm sua principal origem associada à presença de unidades de ácido 4-*O*-metil- β -D-glucurônico em hemiceluloses de madeiras duras e, sendo cerca de 80% da polpa em estudo composta por fibras curtas, o conhecimento da influência do processo na geração de cromóforos desta natureza foi considerado de fundamental importância (Silva *et al.*, 1998a).

Como a ligação glicosídica que ancora os HexA a hemicelulose residual é de natureza lábil ao ataque de ácidos minerais, o procedimento cromatográfico depende de uma etapa hidrolítica com ácido sulfúrico diluído cujo rendimento em ácido 2-furóico é de difícil determinação (Figura 25). Assim, não é possível garantir que 100% dos HexA existentes na polpa tenham sido liberados em solução mediante este tratamento. Apesar disso, o procedimento utilizado neste estudo tem sido considerado como padrão para a análise destas estruturas em polpas celulósicas.

A polpa kraft não branqueada que alimenta a sequência de branqueamento TCF abordada neste estudo apresentou um teor de 19,7 mmol de HexA por kg de polpa seca (Tabela 7). O alto teor de HexA nesta polpa é uma decorrência direta de sua composição que, conforme discutido anteriormente, corresponde a aproximadamente 80% em fibras curtas (ou seja, contém teores consideráveis de 4-*O*-metilglucuronoxilanas em sua estrutura). Com o desenvolver da sequência de branqueamento, este teor decresceu gradativamente até o limite de 8,6 mmol/kg de polpa, sendo que a etapa que mais contribui para esta redução foi aquela correspondente ao tratamento com ozônio na presença de quelante (35% em relação ao

estágio OP). Ambas as etapas em que o oxigênio foi utilizado como principal agente de branqueamento (estágios O e OP) não se demonstraram capazes de comprometer o teor de HexA da polpa, sendo que o aumento de 3% após o estágio OP está dentro do erro experimental do método. Assim, pode-se antecipar que o ozônio, na presença de um agente de quelação, é um tratamento efetivo para a remoção de HexA da polpa e que altas cargas de peróxido de hidrogênio alcalino (estágio PO), em estágio subsequente ao ozônio, permite uma redução adicional de HexA da ordem de 21%.

Através do gráfico que representa as variações entre o teor de HexA e a alvura das polpas (Figura 31), pode-se concluir que o comportamento dos HexA passa por duas etapas: a primeira, em que pouca variação é observada entre o primeiro e o terceiro estágios de branqueamento, e a segunda, em que se observa uma tendência de aumento da alvura com a diminuição do teor de HexA. Uma importante conclusão a partir destes dados, além daquelas já descritas anteriormente, é a de que o teor de HexA não corresponde à principal classe de cromóforos que contribui para o aumento da alvura nas polpas parcialmente branqueadas, assim como ao decréscimo de seus números *kappa*. Como as polpas Q, OP, PO e ZQ são polpas virtualmente livres de lignina residual, é provável que os extrativos polifenólicos do eucalipto tenham sido responsáveis por grande parte da resposta apresentada pelas polpas aos métodos analíticos (Perissotto *et al.*, 2000a,b), tais como a determinação da lignina de Klason.

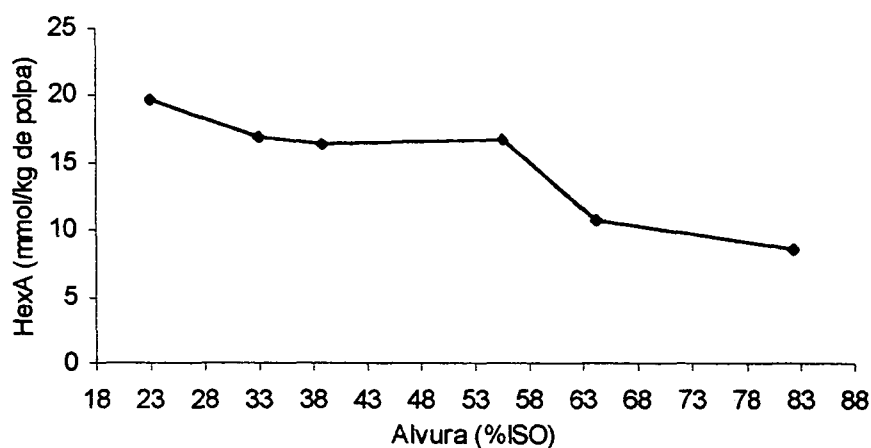


FIGURA 31. GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE O TEOR DE ÁCIDOS HEXENURÔNICOS E A ALVURA DA POLPA.

4.2 ESTRUTURA DA CELULOSE:

O grau de cristalinidade das polpas foi determinado por difratometria de raios-X, conforme descrito em Materiais e Métodos. Os valores calculados de índice de cristalinidade (CrI), determinados de acordo com o método empírico de Segal *et al.* (1959), encontram-se listados na Tabela 9, enquanto que os difratogramas originais encontram-se na Figura 32.

TABELA 9. ÍNDICES DE CRISTALINIDADE DAS POLPAS KRAFT ANTES E DEPOIS DE CADA ESTÁGIO SEQUENCIAL DE BRANQUEAMENTO, MEDIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO EMPÍRICO DE Segal *et al.* (1959).

Estágios de branqueamento	Cr I (%)
Polpa kraft (AO)	67,7
Estágio O	66,9
Estágio Q	75,2
Estágio OP	75,9
Estágio ZQ	63,6
Estágio PO	79,1

A partir dos valores de índice de cristalinidade (CrI) da Tabela 9, foi possível observar que houve uma mudança na cristalinidade da polpa e que, no caso das polpas Q, OP e PO, a tendência foi de um aumento gradativo. Por outro lado, as polpas O e ZQ apresentaram uma diminuição de CrI em relação à polpa original, mostrando que, de alguma forma o processo afeta, a organização supramolecular da celulose.

O índice de cristalinidade (CrI) inicialmente observado na polpa AO (polpa kraft) correspondeu a 67,7%, e o primeiro estágio de branqueamento (estágio O) não causou nenhuma alteração significativa deste parâmetro estrutural, que permaneceu em torno de 67% para a polpa O. No entanto, a alteração observada na alvura da polpa, bem como o decréscimo de seus números *kappa* e lignina de Klason, indicaram que o estágio O acarretou a retirada da lignina (e alguma hemicelulose residual) pela ação do agente branqueador em pH alcalino. Sendo assim, o CrI da polpa deveria ter aumentado mas, devido a agressividade deste agente à celulose, isto não ocorreu e o CrI da polpa permaneceu relativamente inalterado.

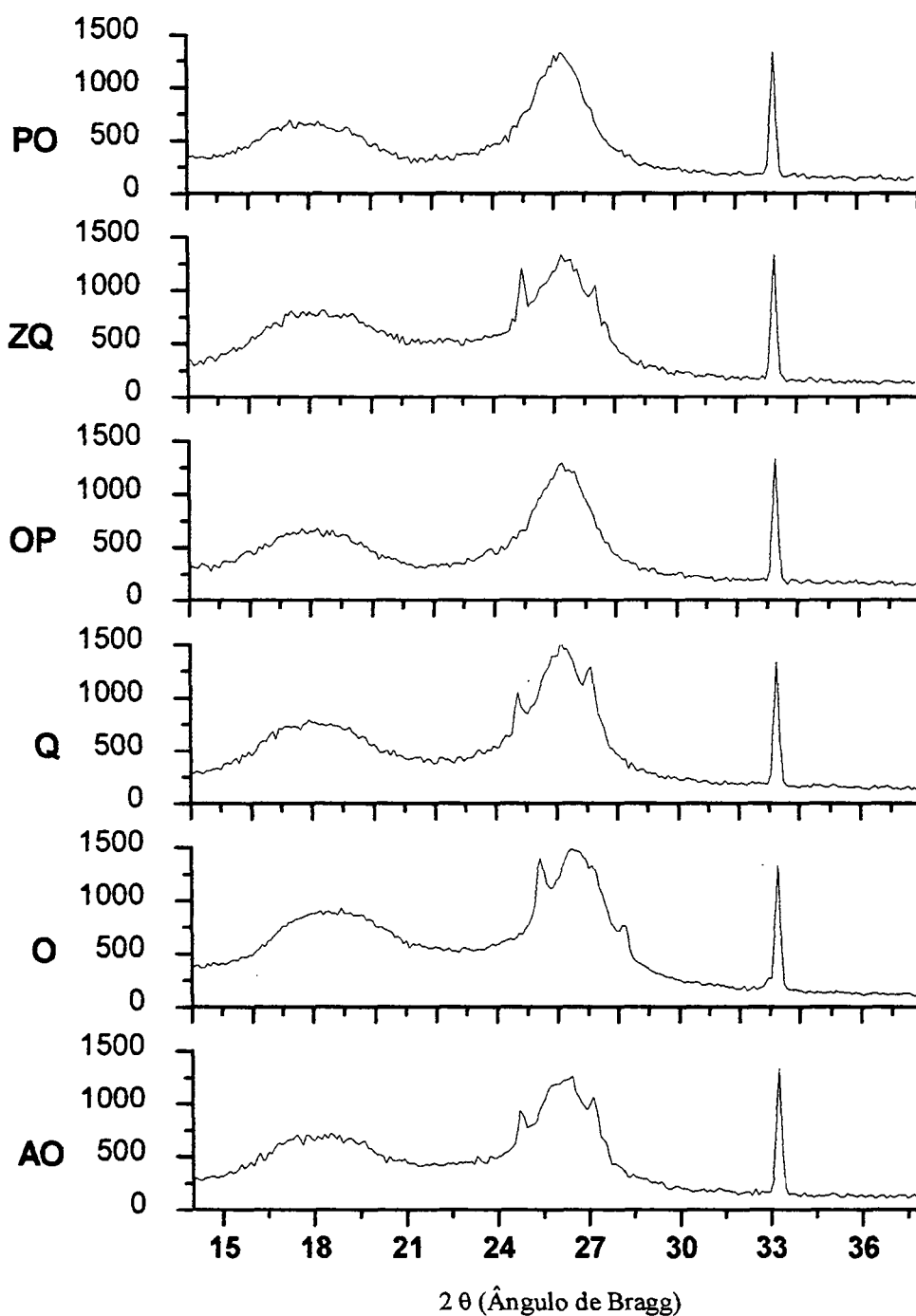


FIGURA 32. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AS POLPAS, ANTES E APÓS CADA ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO, UTILIZANDO SiO_2 COMO PADRÃO INTERNO.

Posteriormente, houve um aumento do índice de cristalinidade (CrI) em razão da etapa de quelação, que foi realizada em pH ligeiramente ácido (pH 6,0). Face à hidrólise da celulose amorfa sob as condições reacionais do estágio Q (pH ácido e

temperatura na ordem de 70°C), não houve necessariamente um aumento da cristalinidade, mas sim, um aumento da contribuição cristalina em função da remoção de parte do componente amorfo, seja celulose, hemicelulose ou complexos lignina-carboidrato. No estágio de branqueamento subsequente (OP), não houve uma mudança significativa na cristalinidade da polpa em relação ao estágio Q, mostrando que o efeito do agente branqueador (mistura oxigênio/peróxido) não foi drástico a ponto de causar alteração apreciável na estrutura supramolecular assumida pela celulose na polpa. Já a diminuição de CrI no estágio ZQ foi atribuído ao efeito do ozônio, cuja ação agressiva sobre as fibras rompe as ligações hidrogênio intra- e/ou intermoleculares existentes, aumentando assim a amorfogênese da celulose. Quando do momento da lavagem para o próximo estágio, a cristalinidade voltou a aumentar, pois a porção amorfa gerada pelo estágio ZQ foi removida pelo último estágio de branqueamento oxidativo (PO), que se dá em meio alcalino.

Apesar de ser tecnicamente adequada para o fim proposto, a difratometria de raios-X é uma técnica bastante complexa quanto a sua execução pela demanda excessiva de tempo, pela complexidade de interpretação dos resultados e também, pelo fato prático de que existe uma certa dificuldade no acesso ao aparelho. Na tentativa de contornar esses problemas, o uso da espectroscopia na região do infravermelho pode se tornar uma solução bastante prática. Na maioria dos casos, a espectroscopia no infravermelho é de fácil execução e interpretação, além de ser bastante difundida (O'Connor *et al.*, 1958; Evans *et al.*, 1995).

Na Figura 33, pode-se observar que o processo de branqueamento não acarretou mudanças significativas nos espectros de IVTF das polpas. Para facilitar a interpretação, os espectros foram normalizados pela absorbância do carbono anomérico C₁ (896 cm⁻¹) através de cálculos matemáticos, tornando-os equivalentes em intensidade para todas as análises. As seguintes atribuições características foram feitas nos espectros: a banda forte e alargada, centrada em 3350 cm⁻¹, corresponde à absorção de grupamentos hidroxila associados; em 2900 cm⁻¹ estão representados os

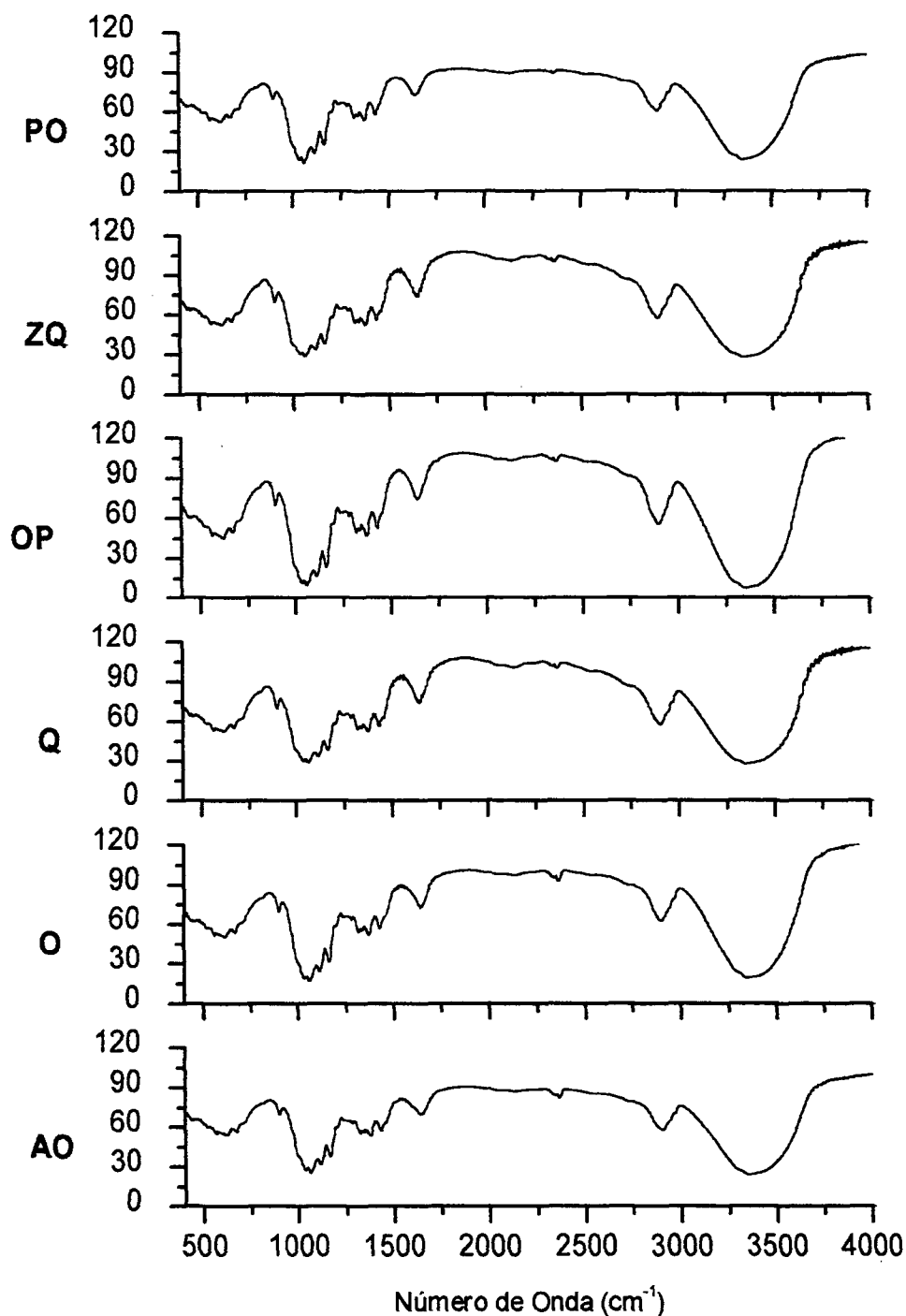


FIGURA 33. ESPECTROS DE IVTF DAS POLPAS ANTES E APÓS CADA ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO.

estiramentos simétricos das ligações C-H, oriundos predominantemente dos grupamentos H-C-OH (carbonos C-2 e C-3) e CH_2OH (carbono C-6) da celulose; a banda em 1635 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de carbonilas conjugadas provavelmente resultantes da oxidação de carboidratos e, alternativamente, à presença

de água adsorvida na amostra (Aquino, 1997).

As bandas centradas em 1429 e 1371 cm^{-1} são devidas à deformação angular de C-H do esqueleto carbônico; absorções em 1336 e 1319 cm^{-1} correspondem à vibrações angulares de OH de álcoois primários e secundários; as bandas localizadas em 1162 e 1112 cm^{-1} representam deformações axiais assimétricas de C-O-C, enquanto que bandas em 1060 e 1033 cm^{-1} correspondem à deformações axiais de C-O em álcoois primários e secundários; e, finalmente, a deformação em 896 cm^{-1} é atribuída ao carbono anomérico C-1 da anidroglicose. De modo geral, não foram observadas bandas características de lignina nos espectros das polpas analisadas, justificando o caráter semiquantitativo da análise por IVTF (Fengel e Wegener, 1989; Silverstein *et al.*, 1994; Ramos *et al.*, 1999).

A detecção por métodos cromatográficos de aproximadamente 3160 ppm de ácidos hexenurônicos (HexA) na polpa AO (ou cerca de 20 mmol de HexA por kg de polpa) permite uma interpretação alternativa para a banda localizada em 1429 cm^{-1} , que pode ser ao menos parcialmente atribuída à deformação axial da insaturação (C=C) presente neste cromóforo. Tal banda deveria ser acompanhada pela observação de deformações angulares de C-H em *cis*-alquenos, tanto assimétricas no plano (1416 cm^{-1}) quanto fora do plano (na região próxima a 650 cm^{-1}), cujas presenças no espectro devem estar contribuindo para a multiplicidade de bandas nas regiões espectrais de 1430 a 1300 cm^{-1} e 700 a 600 cm^{-1} , respectivamente (Silverstein *et al.*, 1994). Apesar de presentes no espectro, estas bandas não puderam ser identificadas com segurança porque a concentração de HexA nas polpas, da ordem de 0,32% (ou aproximadamente 3160 ppm), é muito baixa para os limites de sensibilidade do método.

Evans *et al.* (1995) observaram que é possível calcular o índice de cristalinidade através do IVTF, utilizando a relação entre as absorções máximas em 1370 e 670 cm^{-1} . No entanto, o cálculo de CrI com base na proposição de Evans *et al.* (1995) não foi efetuado por limitações do equipamento utilizado para geração dos espectros, já que etapas de normalização e ajuste da linha de base são fundamentais

para evitar distorções na interpretação. Por outro lado, mudanças na intensidade dos picos nestas regiões sugerem a ocorrência de mudanças no estado de organização estrutural da celulose (estrutura cristalina). Portanto, a análise por IVTF confirmou a ocorrência das variações de cristalinidade anteriormente observadas por difração de raios-X, pois cada espectro apresenta um perfil de absorção característico nesta região.

Alternativamente, O'Connor *et al.* (1958) sugeriram que a intensidade do pico a 1429 cm^{-1} representa o grau de cristalinidade da celulose, quando relacionado com a intensidade atribuída ao carbono anomérico 898 cm^{-1} . A ocorrência de diferentes intensidades nesta região, para espectros normalizados em relação ao pico centrado em 898 cm^{-1} , indica diferenças estruturais caracterizadas entre as polpas por difração de raios-X, e mostrando que aquelas que apresentam maiores intensidades em 1429 cm^{-1} corresponderam exatamente às polpas de maior CrI (polpas Q, OP e PO). Porém, melhores resultados, para este tipo de análise, são obtidos quando se faz uso de ferramentas matemáticas de deconvolução.

O efeito de cada sequência de branqueamento na distribuição em massas moleculares (MM) da celulose presente na polpa foi determinado por CPG após carbamilação e solubilização da celulose derivatizada em THF ($0,5\text{ mg/mL}$). O sucesso da reação de carbamilação foi garantido mediante o monitoramento do produto por espectroscopia no infravermelho (IVTF, Figura 34) e por análise elementar.

Como exemplo, a Figura 34 apresenta o espectro da polpa kraft (AO) juntamente com o espectro do carbamilato correspondente e, neles, a percarbamilação pode ser verificada através da aparição de intensidades de absorção tipicamente atribuídas ao estiramento C-N em uretanais substituídas (1330 cm^{-1}), estiramento N- ϕ (1650 cm^{-1}), estiramento simétrico (1050 cm^{-1}) e assimétrico (1230 cm^{-1}) de C=O em amidas, vibrações do esqueleto carbônico (1420 , 1505 , 1600 cm^{-1}) e monossustituição (690 , 760 cm^{-1}) em anéis aromáticos, estiramento C=O em uretanais substituídas (1730 cm^{-1}) e estiramento N-H de amina secundárias (3325 cm^{-1}) (Ramos

et al., 1999).

Assim, a maioria se não todos os grupos hidroxilas da celulose foram substituídos nas condições empregadas e isso foi posteriormente confirmado por análise elementar dos derivados de celulose, que apresentaram coletivamente um conteúdo de nitrogênio da ordem de $7,9 \pm 0,6\%$.

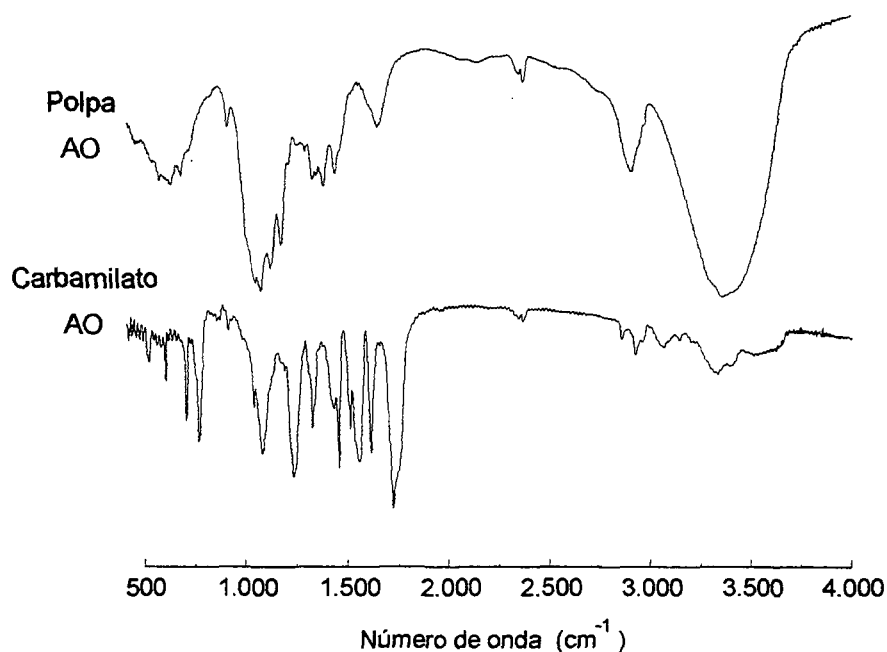


FIGURA 34. IVTF DA POLPA KRAFT E DE SEU POLÍMERO PRODUTO DE CARBAMILAÇÃO.

O tricarbamilato de celulose foi utilizado como derivado solúvel para a determinação cromatográfica da distribuição em massas moleculares devido a sua superioridade em relação a outros derivados como o nitrato de celulose. Valtasaari e Saarela (1975) demonstraram que o tricarbamilato é mais estável e permite a obtenção de melhor reprodutibilidade e resolução nas condições de operação da CPG, tendo tetrahidrofurano (THF) como eluente. A estrutura da unidade monomérica do tricarbamilato de celulose está apresentada na Figura 26.

A determinação da média ponderada do grau de polimerização da celulose (GP_M) por cromatografia de permeação em gel (CPG, Figura 35) revelou que o GP_M da polpa AO aumentou com o tratamento com oxigênio de 1144 para 1319 unidades

de anidroglicose (AnGlc). Considerando-se que a baixa seletividade do branqueamento com oxigênio geralmente reduz a viscosidade da polpa e, por conseguinte, o grau de polimerização da celulose, este resultado foi de difícil interpretação experimental. Porém, os altos graus de deslignificação obtidos no estágio O, com a subsequente remoção de complexos lignina-carboidrato de baixa massa molecular, certamente contribuíram para o aumento observado em GP_M . Como a lignina presente na polpa não correspondeu a mais de 3% de seu peso seco, outros fatores devem ter influenciado este resultado anômalo, como a possível interferência desta mesma lignina sobre a reação de carbamilação. Por outro lado, a presença de lignina residual e/ou complexos lignina-carboidrato na polpa, bem como quaisquer outros materiais estranhos que absorvam intensamente a luz UV, podem também interferir na análise cromatográfica por possuírem diferentes absorvidades molares e, desta forma, apresentarem fatores de resposta distintos ao carbamilação de celulose, durante a análise.

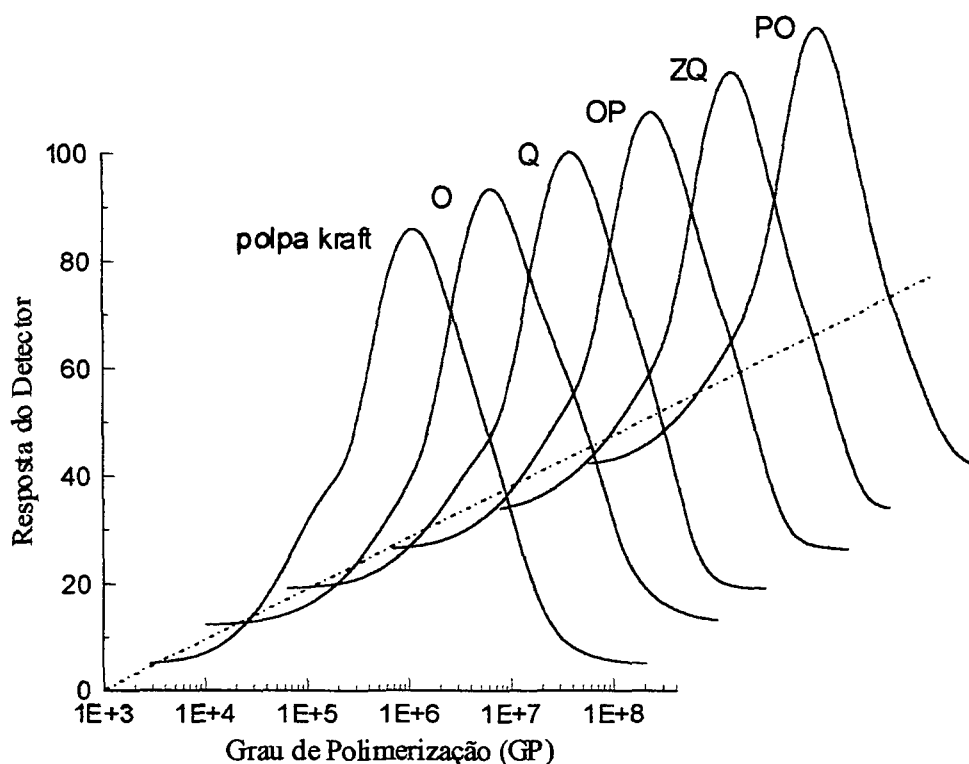


FIGURA 35. CROMATOGRAMAS DE PERMEAÇÃO EM GEL, DOS POLÍMEROS OBTIDOS POR CARBAMILAÇÃO, NORMALIZADOS PELA ALTURA DOS PICOS.

É também importante considerar que, comparado com outros estudos em que o oxigênio é utilizado como pré-condicionamento da polpa para os estágios subsequentes de branqueamento (Dence e Reeve, 1996), as condições utilizadas neste estudo (110°C e 45 min, com O₂, NaOH e MgSO₄ a 20, 30 e 2 kg/ton de polpa, respectivamente), somadas à tecnologia empregada na torre de branqueamento instalada na indústria, podem ter sido responsáveis pela obtenção de maiores índices de seletividade neste estágio, fazendo com que a viscosidade e o grau de polimerização da polpa não tenham sido comprometidos tanto quanto as variações observadas em outros estudos disponíveis na literatura.

Depois do estágio O, a quelação não teve efeito algum sobre o grau de polimerização da polpa (tanto GP_M quanto GP_N), mas as etapas seguintes, OP, ZQ e PO, diminuíram o GP_M de 1320 para 1284, 1216 e 938 AnGlc, respectivamente. O GP_N não seguiu a mesma tendência do GP_M e isso resultou em uma diminuição gradual da polidispersidade a cada etapa de branqueamento.

À exceção da polpa kraft não branqueada (polpa AO), mudanças no GP da celulose seguiram a mesma tendência e puderam ser correlacionadas linearmente com alterações na viscosidade das polpas (Tabela 10, Figuras 36), cujos valores foram obtidos em viscosímetro capilar utilizando etilenodiamina cúprica como solvente reativo. Esta diminuição na viscosidade das polpas foi devida aos agentes oxigenados presentes na seqüência de branqueamento, que causam redução do grau de polimerização da celulose por reações com os radicais livres gerados no meio reacional (Salvador *et al.*, 2000).

Para que a reação de carbamilação pudesse ser executada na ausência de lignina residual e assim facultar a inclusão do GP da polpa AO na regressão linear apresentada na Figura 36, foi efetuada a deslignificação da polpa com clorito de sódio em meio ácido. Com isso, um aumento no GP da polpa AO de 1144 para 1180 AnGlc foi observado, resultado que não foi suficiente para melhorar o seu ajuste na curva. Conclui-se portanto que o pré-branqueamento com clorito não teve qualquer efeito

sobre o DP da celulose, muito embora não se possa excluir o fato de que a interferência devida à lignina residual tenha sido equivalente à perdas decorrentes da deslignificação oxidativa. Outros fatores podem ter igualmente influenciado nesta determinação, como por exemplo a presença de extrativos na polpa AO e variações no ajuste fino da curva de calibração utilizada para o cálculo de GP.

TABELA 10. VISCOSIDADE, GRAU MÉDIO DE POLIMERIZAÇÃO E POLIDISPERSIDADE DAS POLPAS KRAFT, ANTES E DEPOIS DE CADA ESTÁGIO SEQUENCIAL DE BRANQUEAMENTO.

Estágios de branqueamento	Viscosidade (cm ³ /g)	GP _M	GP _N	GP _M /GP _N
Polpa kraft	818	1144	171	6,7
Estágio O	718	1319	186	7,1
Estágio Q	712	1320	185	7,1
Estágio OP	698	1284	181	7,1
Estágio ZQ	661	1216	183	6,7
Estágio PO	508	938	158	6,0

A análise por regressão linear dos dados de GP_M e de viscosidade das polpas parcialmente branqueadas revelou um R² de 0,9991 (Figura 36), ao passo que valores muito menores de R² foram observados quando, pelo mesmo tratamento matemático, o GP_N das polpas foi considerado (R² de 0,9532). Esta observação foi a princípio atribuída à heterogeneidade do material de partida (amostragem). Porém, as análises de CPG em faixas largas de massa molecular, como aquelas exploradas nesse estudo (10² a 10⁷ u.), são de difícil validação, pois o retorno à linha de base nem sempre é atingido no mesmo nível de resposta do detector. Portanto, a integração (“slicing”) nessas regiões terminais não definidas da distribuição pode ter uma influência significativa na massa molecular média e, particularmente, no GP_N da celulose.

Sabe-se que a viscosimetria capilar apresenta limitações analíticas quanto à determinação do grau de polimerização de polpas celulósicas. Estas limitações são definidas por três fatores principais: (a) o uso de solventes reativos sob condições não ideais pode acarretar uma redução no grau de polimerização da celulose; (b) o método fornece apenas valores médios de viscosidade que, embora possam ser convertidos em

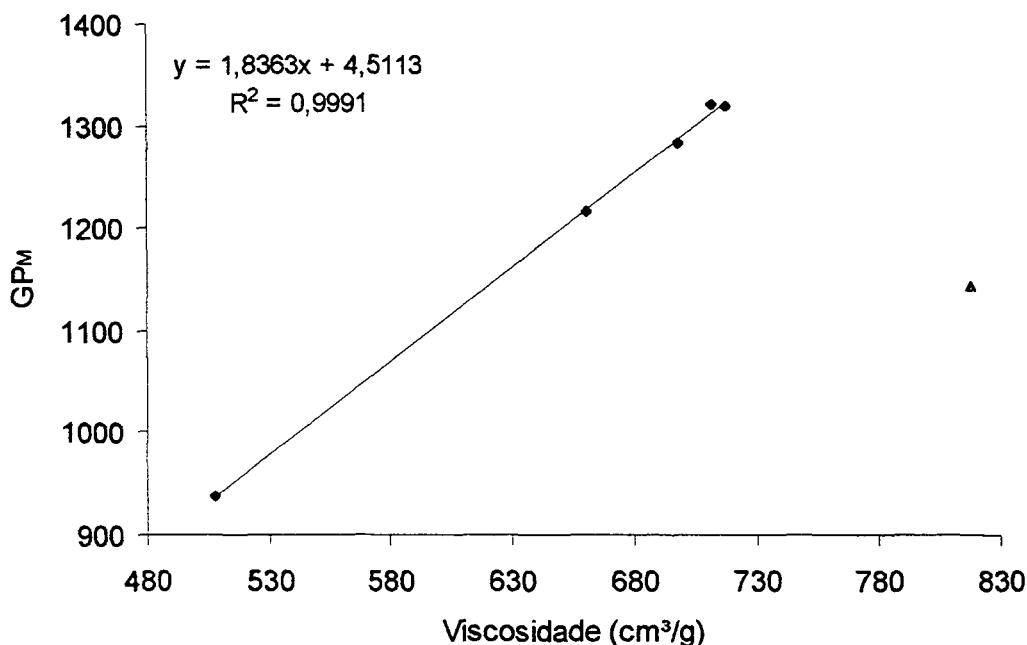


FIGURA 36. CORRELAÇÃO ENTRE GP_M E VISCOSIDADE DA POLPA.

grau de polimerização, não permitem uma avaliação da distribuição em massas moleculares da amostra; e, finalmente, (c) a determinação da polidispersidade da amostra não pode ser realizada de forma direta. Portanto, a boa concordância observada entre o GP_M determinado por CPG e a viscosidade da polpa valida a análise cromatográfica realizada e sugere que a etilenodiamina cúprica não ocasionou perdas significativas de grau de polimerização da celulose, durante a sua solubilização.

Por outro lado, o decréscimo de polidispersidade em direção aos estágios mais avançados do branqueamento indica que o perfil de distribuição em GP da polpa torna-se mais definido, uma observação analítica que não pode ser facilmente abstraída das medidas de viscosidade. Essa observação foi aparentemente associada a dois fatos: a remoção de complexos lignina-carboidrato, como indicado pelo desaparecimento do ombro localizado na região de menor massa molecular de acordo com Miller *et al.* (1991) e a conversão de moléculas de celulose de maior massa molecular em oligômeros menores. Essas reações prevaleceram nos últimos estágios da sequência TCF, enquanto que aquelas predominaram durante os primeiros estágios

de branqueamento.

Finalmente, conforme demonstrado na Figura 36 e por razões já descritas em parágrafos anteriores, existe um valor experimental relacionado à polpa kraft não branqueada (polpa AO) que não foi incluído na regressão linear. Portanto, o método de CPG aqui descrito pode ser considerado uma técnica poderosa para a caracterização de polpas, porém, sua aplicação à polpas parcialmente lignificadas precisa ser realizada com cautela.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste estudo foram de extrema importância para a caracterização do efeito das etapas de branqueamento TCF sobre a química e estrutura de polpas kraft.

O teor de carboidrato das polpas (particularmente hemicelulose) se manteve relativamente inalterado durante toda a sequência de branqueamento, indicando que a natureza de cada agente de branqueamento, tanto quanto as condições empregadas no processo, foram tecnicamente adequadas e facultaram boa seletividade na remoção da lignina.

A alvura apresentou uma boa correlação com variações no teor de lignina de Klason e no número *kappa* de polpas parcial ou totalmente branqueadas. Por outro lado, variações no teor em extrativos não apresentaram qualquer correlação com o aumento progressivo da alvura. Porém, deve-se considerar que a presença de extrativos (*e.g.*, polifenóis) pode ter influenciado os métodos de determinação do número *kappa* (por reagirem com o permanganato de potássio) e da lignina de Klason (por serem insolúveis em meio ácido), explicando assim a presença de teores de lignina em polpas totalmente branqueadas. A família de compostos de menor polaridade (solúveis em éter de petróleo) permaneceu constante ao longo de todo o processo, indicando que os agentes de branqueamento não são efetivos na remoção de tais compostos.

Já o teor de ácidos hexenurônicos decresceu ao longo da sequência de branqueamento, passando de 19,7 mmol/kg na polpa kraft para 8,6 mmol/kg para a polpa PO. Pode-se observar que, no início do branqueamento, os estágios O, Q e (OP) aumentaram a alvura da polpa sem variar significativamente seu teor de ácidos hexenurônicos (HexA). Porém, os estágios finais (ZQ) e (PO) apresentaram aumento significativo na alvura da polpa com redução pronunciada de seu teor em HexA. Estes dados sugeriram que os HexA nem sempre estão diretamente relacionados com a

evolução da alvura de polpas kraft.

A estrutura cristalina da celulose permaneceu aparentemente inalterada durante o processo de branqueamento, fornecendo difratogramas de raios-X característicos da celulose em sua forma alomórfica nativa (celulose I). A avaliação do estado cristalino da celulose por IVTF evidenciou alguma interconversão entre as formas I α e I β , cuja interpretação mostrou-se complexa para qualquer implicação prática ao processo. Por outro lado, a difração de raios-X forneceu dados quantitativos que auxiliaram na determinação dos efeitos do branqueamento sobre a cristalinidade da celulose, que variou sem apresentar nenhuma correlação direta com quaisquer outros parâmetros do processo.

O grau de polimerização (GP) da celulose, determinado por cromatografia de permeação em gel do derivado tricarbamilado, apresentou a seguinte variação ao longo do processo: 1144, 1319, 1320, 1284, 1216 e 938 unidades de anidroglicose para as polpas AO, O, Q, OP, ZQ e PO, respectivamente. Com exceção da polpa AO, mudanças no GP da celulose puderam ser bem correlacionadas com alterações na viscosidade das polpas (R^2 de 0,9991 em regressão linear), sendo que a polidispersidade decresceu apenas nos últimos estágios de branqueamento. O aumento em GP observado no primeiro estágio de branqueamento foi devido a: (a) influência da lignina na reação de carbamilação; (b) remoção de complexos lignina-carboidrato presentes na polpa; e (c) interferência de lignina e/ou hemicelulose na análise cromatográfica por permeação em gel. Os estágios ZQ e PO foram responsáveis pelos maiores efeitos sobre a massa molecular média da celulose, fato não observado nos estágios anteriores. Portanto, estas etapas poderão ser alvo de ajustes para que o processo resulte em polpas com menor perda de viscosidade.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, F. J. T., Degradação da Lignina Organossolve do *Eucalyptus grandis* e Pré-tratamento de Polpas de Celulose com Ozônio. **Tese de Doutorado**. UFMG, Departamento de Química, Minas Gerais, p.1-6, 1997.

ATALLA, R.; VANDERHART, D. L., Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. **Science**, v.223, p.283-285, 1984.

BIERMANN, C. J., **Handbook of Pulping and Papermaking** 2nd Ed. Academic Press. USA. Cap. 2, 3 e 5, 1996.

BRASILEIRO, L. B.; Branqueamento Fotoquímico da Polpa Organossolve de *E. Grandis*; **Dissertação de Mestrado**, UFMG, Departamento de Química, Minas Gerais, 1993.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; ARGYROPOULOS, D. S.; ROBLES, Y. M. A.; MEHLMAN, S. K.; BRITO, A. G. H., Effect of Pulping Process on Bleachability with ECF, Z-ECF and TCF Bleaching. **Appita Journal**. v. 52, n. 5, p. 368-374, Set. /1999a.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; ROBLES, Y. M. A.; ALMEIDA, J. M.; BRITO, A. G. H.; MEHLMAN, S. K.; ARGYROPOULOS, D. S., Fatores que Afetam a Branqueabilidade de Polpas Kraft de *Eucalyptus* por Sequências ECF, Z-ECF e TCF - Influência do Processo de Polpação. **O Papel**. p. 46-56, Maio/1999b.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; ROBLES, Y. M. A.; ALMEIDA, J. M.; BRITO, A. G. H.; MEHLMAN, S. K.; ARGYROPOULOS, D. S., Fatores que Afetam a Branqueabilidade de Polpas Kraft de *Eucalyptus* por Sequências ECF, Z-ECF e TCF - Influência do Processo de Polpação. **31º Congresso da Associação Brasileira de Técnicos em Celulose e Papel - ABTCP**. p.165-177, Out./1998.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; SALLES, D. V. C.; BRITO, A. S. C. H., Factors Affecting Kraft Pulp Bleachability with Oxygen Derivated Chemicals. **Pulp & Paper** Orlando. 1996.

CORREIA, F. M.; HENRIQUE, P. M.; DONATO, E. M., Aumento do Rendimento do Digestor Contínuo Fase Vapor Através do Perfil de Temperatura. In: **33º Congresso da Associação Brasileira de Técnicos em Celulose e Papel - ABTCP**. Sessão Técnica 1. 2000.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L., Branqueamento TCF de Polpa Kraft - Uma Revisão. **32º Congresso da Associação Brasileira de Técnicos em Celulose e Papel – ABTCP**, 1999. São Paulo. ABTCP, 1999.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.; FOELKEL, C. E. B., Aspectos Básicos na Produção de Polpa Solúvel – I: O Efeito dos Extrativos da Madeira. **O Papel**. p. 60-65, 1998.

COSTA, M. M., Alternativas para Remoção de Extrativos da Produção de Polpa TCF de *Eucalyptus pp.* para Dissolução. **Dissertação de Mestrado**. UFMG, Departamento de Química, Minas Gerais, p. 100, 1996.

D'ALMEIDA, M. L. O., Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo, **Celulose e Papel: Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**. 2 ed. São Paulo, v.1, p.45-106, 1988.

DAHLLÖF, H.; LEITE, M. M., ECF and TCF Bleaching Technical and Economical Alternatives for *Eucalyptus* Pulps. In: **29º Congresso da Associação Brasileira de Técnicos em Celulose e Papel – ABTCP**, 1996. São Paulo. ABTCP, 1996.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W., **Pulping Bleaching: Principles and Prattice**. Atlanta: Tappi. 1996.

EMMEL, A., Caracterização Físico-química da Lignina Isolada de *Eucalyptus grandis* por Explosão a Vapor. **Dissertação de Mestrado**. UFPR, Departamento de Química, Curitiba, 1999.

EVANS, R.; NEWMAN, R. H.; ROICK, U. C.; SUCKLING, I. D.; WALLIS, A. F. A., Changes in Cellulose Crystallinity During Kraft Pulp. **Holzforschung**, v.49, p.498-504, 1995.

FANTUZZI NETO, H.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L., Polpação Kraft Convencional e Modificada de *Eucalyptus*: Características Tecnológicas e Dissolução dos Carboidratos e Lignina. **1º Congresso de Tecnologia da Polpa Celulósica**. 1998.

FENGEL, D.; WEGENER, G., **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Walter de Gruyter, USA, p. 66-100, 1989.

FENGEL, D., Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range FTIR Spectra. **Holzforschung**, v.46, n.4, p.283-288, 1992.

FENGEL, D., Influence of Water on the OH Valency Range in Deconvoluted FTIR Spectra of Cellulose. **Holzforschung**, v.47, n.2, p.103-108, 1993.

FERREIRA, R. S.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; FANTUZZI NETO, H., Estudos de Otimização do Perfil de Temperatura na Polpação RDH de *E. grandis*., In: **33º Congresso da Associação Brasileira de Técnicos em Celulose e Papel - ABTCP**. 2000. São Paulo. ABTCP, 2000.Sessão Técnica 1.

GIERER, J., Basics Principles of Bleaching. **Holzforschung** v.44, p.387-394, 1990.

GIERER, J., The Chemistry of Delignification - Part 1, A General Concept. **Holzforschung**. v. 36, p. 43-51, 1982.

JACSON, M.; Falk, B.; MOLDENIUS, S.; EDSTROM, A.; *Pulp and Paper*, n. 89 v. 10, p. 335,1988.

JIANG, Z.; AUDET, A.; SULLIVAN, J.; LLROP, B. V.; BERRY, R., Pulp and Paper Ressearch Institute of Canada, 1998.

KANEKO, H.; HOSODA, S.; NAKANO, J., **Mokusai Gaggashi**, v.27, p.678, 1981.

KLOCK, U., **Polpa e Papel**, 1ª ed., FUPEF, Curitiba, p. 82-87. 1998.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; **Química da Madeira**. 2ª ed., FUPEF, Curitiba, p.29-37. 1998.

- KOSSLER, I.; DANHELKA, J.; NETOPILK, M., The Carbanilate Method for Determination of Degree of Polymerization of Cellulose. **Svensk. Papperstidn**, v.18, p.137-140. 1981.
- LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I., **Wood Structure and Composition**. International Fiber Science and Technology Series; v.11, Marcel Dekker, USA, 1991.
- MIELISCH, H. J.; ODERMATT, J.; KORDSACHIA, O.; PATT, R., **Holzforschung**, v.49 n.5, p.445, 1995.
- MILLER, D.; SENIOR, D.; SUTCLIFFE, R., Determination of the Molecular Weight Distributions of Xylanase-treated Pulps. **J. Wood Chem. Technol.**, v.11, p.23-32, 1991.
- MORAES, S. A. L., Contribuição ao Estudo Químico e Espectroscópico da Lignina de Madeira Moida de *Eucalyptus grandis*: Isolamento, Quantificação e Análise estrutural; **Tese de Doutorado**; UFMG; Belo Horizonte, 1992.
- NAZHAD, M. M.; RAMOS, L. P.; PASZNER, L.; SADDLER, J. N., Strutural Contraints Affecteing the Initial Enzimatic Hydrolysis of Recycled Paper. **Enzyme Microb. Technol.** v. 17, p. 68-74, 1995.
- NEVEL, T. P.; ZERONIAN, S. H., **Cellulose Chemistry and its Applications**. 1st Edition. John Wiley & Sons. USA. p.15-29, 1985
- NEWMAN, R. H., Crystalline Forms of Cellulose in Softwoods and Hardwoods. **J. Wood Chem. Technol**, v. 14, n. 3, p. 451-466, 1994.
- NEWMAN, R. H., Estimulation of the Relative Proportions of Cellulose I α e I β in Wood by ¹³C NMR Spectroscopy. **Holsforschung**, v. 53, p. 335-340, 1999.
- O'CONNOR, R.; DUPRÉ, E.; MITCHAM, D., Applications of Infrared Absorption Spectroscopy to Investigations of Cotton and Modified Cottons. **Textile Res. J.**, p.382-392, May, 1958.

ONA, T.; SONODA, T.; SHIBATA, M.; FUKAZAWA, K., Small-scale Method to Determine the Content of Wood Components from Multiple Eucalypt Samples. **Tappi J.**, v.78, p.121-126, 1995.

PEREIRA, E. R.; COLODETTE, J. L.; BRITO, A. C. H., Fatores que Afetam a Eficiência e a Seletividade do Branqueamento com Ozônio. **O Papel**. p.37-49, n.2., 2000.

PEREIRA, E. R., Branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto com Perácidos e Peróxido Pressurizado. **Dissertação de Mestrado**. UFv, Departamento de Química, Minas Gerais, p.130, 1995.

PERISSOTTO, D. O.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L., Estudos dos Extrativos da Polpa Kraft de *Eucalyptus* – Parte 1: Caracterização Química. **O Papel**. p.82-86, n.7, 2000a.

PERISSOTTO, D. O.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L., Estudos dos Extrativos da Polpa Kraft de *Eucalyptus* – Parte 2: Branqueamento dos Extrativos e Polpa Kraft. **O Papel**. p.82-86, n.8, 2000b.

PULS, J., Substrate Analysis of Forest and Agricultural Wastes. In: **Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues**. SADDLER, J.N. Ed. C.A.B. International. London. p.13-32, 1993.

QUEIROZ, C. R. A. A., Análise da Lignina e dos Polifenóis da Aroeira-preta (*Astronium urundeuva*). **Dissertação de Mestrado**, Instituto de Química, Universidade Federal do Uberlândia, 2001.

RAMOS, L. P., Steam Treatment and Enzymatic Hydrolysis of *Eucalyptus viminalis* Labill. **Tese de Doutorado**, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 1992

RAMOS, L. P.; NAZHAD, M. M.; SADDLER, J. N., Effect of Enzymatic Hydrolysis on the Morphology and Fine Structure of Pretreated Cellulosic Residues. **Enzyme Microb. Technol.**, v.15, p.821-831, 1993.

RAMOS, L. P.; ZANDONÁ FILHO, A.; DESCHAMPS, F. C.; SADDLER, J. N. The Effect of *Trichoderma* Cellulases on the Fine Structure of a Bleached Softwood Kraft Pulp. **Enzyme Microb. Technol.**, v.24, p.371-380, 1999.

ROTHENBERG, S.; ROBINSON, D. H.; JOHNSONBAUGH, D. K., **Tappi J.**, v.58, n.8, p.182, 1995.

RUIZ, J.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J., Ozone Organosolv Bleaching of Radiata Pine Kraft Pulp. **Wood Sci. Technol.**, v.31, p.217-223, 1995.

SALVADOR, E.; OLIVEIRA, R.C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L., Efeito da Deslignificação com Oxigênio nas Propriedades Físico-mecânicas de Polpas Kraft. In: **33º Congresso da Associação Brasileira de Técnicos em Celulose e Papel – ABTCP**, 2000. São Paulo. ABTCP, 2000. Sessão Técnica 2.

SCHROEDER, L. R.; HAIGH, F.C., Cellulose and Wood Pulp Polysaccharides: Gel Permeation Chromatographic Analysis. **Tappi J.**, v.62, p.103-105, 1979.

SCOTT, W. E., **Properties of Paper: An Introduction**, 2nd ed., Tappi Press, USA, 1995.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M., An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose using the X-ray Diffractometer. **Text. Res. J.**, v.29, p.786-793, 1959.

SHACKFORD, L.; MILLER, W. J.; COLODETTE, J. L.; SULLIVAN, P.; SANTOS, C. A., Otimização da Tecnologia de Deslignificação com Oxigênio. **2º Seminário de Deslignificação**. 1999.

SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L.; BRITO, A. C. H., Fechamento de Circuito - O Efeito da Deslignificação Intensiva com Oxigênio. **Revista Árvore**. v. 22, n. 3, p. 401-411, 1998a.

SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L.; BRITO, A. C. H., Aplicações do Ozônio no Branqueamento ECF de Polpas Kraft. **O Papel**, p.55-62, Jan/1998b.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5^a ed., p. 263-283, 1994.

SJÖSTRÖM, E., **Wood Chemistry Fundamentals and Applications**. 2nd Edition. Academic Press Inc. UK. p.204-222, 1993.

SUGIYAMA, J.; PERSSON, J.; CHANZY, H., Combined Infrared and Electron Diffraction Study of the Polymorphism of Native Celluloses. **Macromolecules**, v. 24, p.2461-2466, 1991.

SUN, Y.; ARGYROPOULOS, D. S., Fundamentals of High-Pressure Oxygen and Low-Pressure Pxygen-Peroxide (Eop) Delignification of Softwood and Hardwood Kraft Pulps: A Comparision. **J. Pulp Paper Sci.**, v.21, p.185-190, 1995.

SUN, Y.; ARGYROPOULOS, D. S., A Comparison of the Reactivity and Efficiency of Ozone, Chlorine Dioxide, Dimethyldioxirane and Hydrogen Peroxide with Residual Kraft Lignin. **Holzforschung**, v.50, p.175-182, 1996.

VALTASAARI, L.; SAARELA, K., Determination of Chain Length Distribution of Cellulose by Gel Permeation Chromatography Using the Tricarbanilate Derivate. **Paperi ja Puu**, v.57, p.5-10, 1975.

WÖRSTER, H. E.; COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L., Tratamento Terciário de Efluentes com Ozônio, a partir de Efluentes de Fábricas de Polpa Branqueada de Eucalipto - Um Estudo de Laboratório. **Revista Árvore**, v. 23, n. 2, p. 233-240, 1999.

YOKOTA, S.; WONG, K. K. Y.; SADDLER, J. N.; REID, I.D., Moleccular Weight Distribution of Xylan/Lignin Mixtures from Kraft Pulps., **Pulp & Paper Can.** v.96, n. 4, p. 131-133, 1995.